

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-339327

(43)Date of publication of application : 21.12.1993

(51)Int.Cl.

C08F297/06
C08F 4/622

(21)Application number : 05-030022

(71)Applicant : HOECHST AG

(22)Date of filing : 19.02.1993

(72)Inventor : BREKNER MICHAEL-JOACHIM
OSAN FRANK
ROHRMANN JUERGEN

(30)Priority

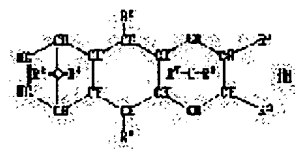
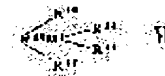
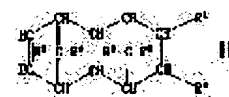
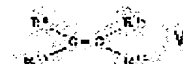
Priority number : 92 4205416 Priority date : 22.02.1992 Priority country : DE

(54) CYCLOOLEFIN BLOCK COPOLYMER AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the subject copolymer esp. suitable as a phase promoter by copolymerizing a specific polycyclic olefin with an acyclic olefin in a specific manner in the presence of a catalyst comprising a metallocene.

CONSTITUTION: The subject copolymer is obtd. by polymerizing 0.1-95 wt.%, with respect to the total monomers employed, of a monomer having the formulae (I), (II), (III), etc., wherein R¹-R⁸ are H or 1-8C alkyl, 0-95 wt.%, with respect to the total monomers employed, of a cycloolefin having the formula (IV) wherein n is a number from 2 to 10, and 0-99 wt.%, with respect to the total monomers employed, of an acyclic olefin having the formula (V) wherein R⁹-R¹² are each H or 1-8C alkyl, at a temp. of -78 to 150°C under a pressure of 0.01- bar in the presence of a co-catalyst and a metallocene catalyst formula VI wherein M¹ is Ti, etc.; R¹⁴ and R¹⁵ are each H or 1-10C alkyl, etc.; R¹⁶ and R¹⁷ are hydrocarbon groups; R¹⁸ is a compd. of formulae (VII), (VIII), etc., where R¹⁹ and R²⁰ are each H or 1-10C alkyl, etc., and M² is Si, etc., in which the reaction condition is changed in such a way that the monomer/comonomer ratio changes by at least 10% or an additional polymerizable monomer is metered into the monomers or comonomers, at a mol.wt. distribution Mw/Mn of ≥2 always with respect to the polymer block formation.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

18.02.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application converted
registration]

abandonment

[Date of final disposal for application]

04.09.2001

* NOTICES *

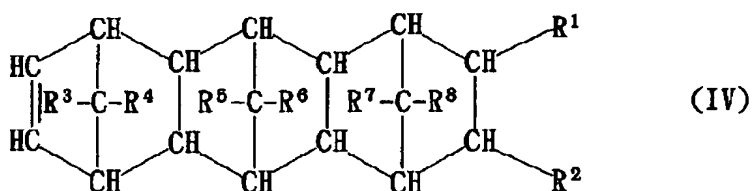
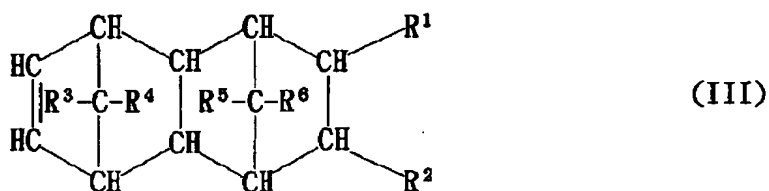
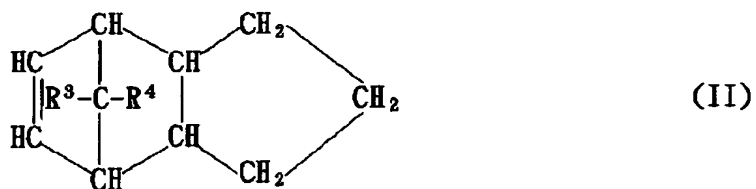
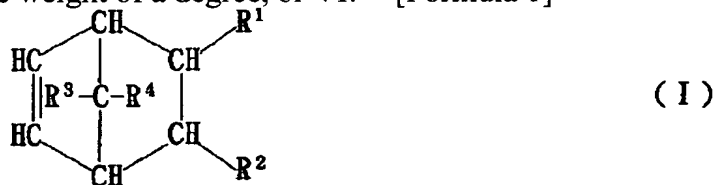
JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

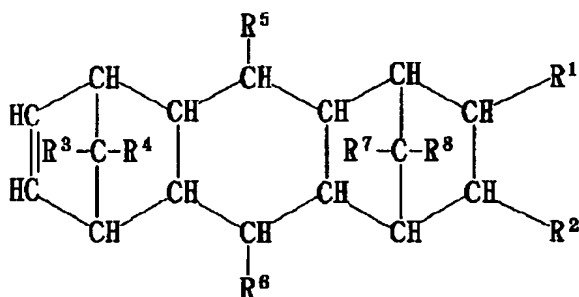
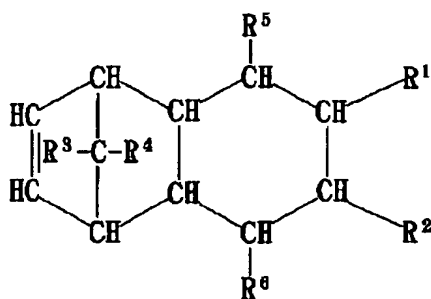
CLAIMS

[Claim(s)]

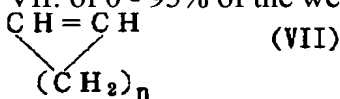
[Claim 1] the whole quantity of the used monomer -- being related -- the formulas I, II, III, IV, and V of 0.1 - 95% of the weight of a degree, or VI: -- [Formula 1]



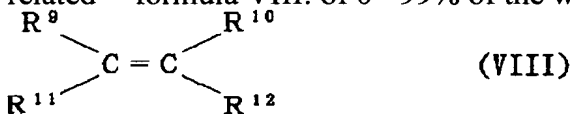
[Formula 2]



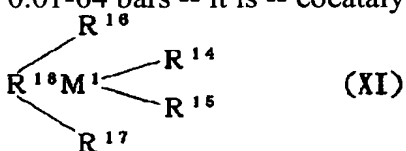
(R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, and R8 are the same or a difference, a hydrogen atom, or C1 - C8 alkyl group among a formula.) and it considers as what has possible having semantics which is different about the same radical in these various formulas. the whole quantity of at least one kind of monomer, and the used monomer -- being related -- formula VII: of 0 - 95% of the weight of a degree -- [Formula 3]



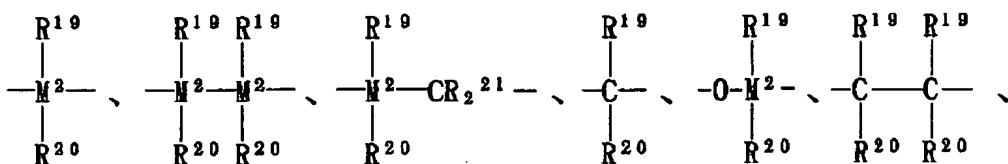
(-- n is the number of 2-10 among a formula.) -- a cycloolefin and the used whole quantity of a monomer -- being related -- formula VIII: of 0 - 99% of the weight of a degree -- [Formula 4]



(-- the inside of a formula, and R9, R10, R11 and R12 are the same -- or it differs and they are a hydrogen atom, or C1 - C8 alkyl group.) -- at least one kind of non-ring type olefin -- the temperature of -78-150 degrees C, and the pressure of 0.01-64 bars -- it is -- cocatalyst and following formula XI: -- [Formula 5]



(M1 is titanium, a zirconium, a hafnium, vanadium, a niobium, or a tantalum among a formula.) That R14 and R15 are the same or a difference, a hydrogen atom, a halogen atom, C1 - C10 alkyl group, C1 - C10 alkoxy group, C6 - C10 aryl group, C6 - C10 aryloxy radical, They are C2 - C10 alkenyl radical, C7 - C10 arylated-alkyl radical, C7 - C40 alkyl-aryl radical, or C8 - C40 aryl alkenyl radical. what R16 and R17 are the hydrocarbon groups of a single nucleus or polykaryotic, and can form a neutral atom M1 and sandwich structure -- it is -- R18 -- following formula: -- [Formula 6]



= BR19, =AIR19, -germanium-, -Sn-, -O-, -S-, =O, =SO₂, =NR19, =CO, =PR19, or =P(C₁)₉ (or it differs R19, R20, and R21 are the same here --) A hydrogen atom, a halogen atom, C1 - C10 alkyl group, C1 - C10 fluoro alkyl group, C6 - C10 aryl group, C1 - C10 alkoxy group, C2 - C10 alkenyl radical, [whether they are C7 - C40 arylated-alkyl radical, C8 - C40 ARUARUKENIRU radical, or C7 - C40 alkyl-aryl radical and] or R19, R20, or R19 and R21 form the atom and ring which combine them in each case -- it is -- and M2 is silicon, germanium, or tin. In existence of the catalyst which consists of a metallocene, carry out a polymerization, and, in each case, it sets. It always sets to two or less molecular-weight-distribution Mw/Mn about polymer block formation. Change by the count beyond once or it by approach which a monomer / comonomer ratio changes only at least 10%, or measures the monomer in which the polymerization of an addition of formula I-VIII is possible into a monomer or two or more monomers, and introduces a reaction condition. The manufacture approach of a cycloolefin block copolymer.

[Claim 2] The approach according to claim 1 by which block copolymerization of the compound of Formula I or Formula III and the compound of Formula VIII is carried out.

[Claim 3] The approach according to claim 1 or 2 the compound of the formula I used is norbornene.

[Claim 4] The 1st term among claims 1-3 whose compounds of the formula III used are tetracyclo dodecen, or the approach of a publication more than it.

[Claim 5] The 1st term among claims 1-4 whose compounds of the formula VIII used are ethylene or a propylene, or the approach of a publication more than it.

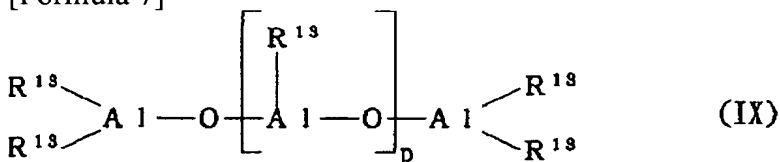
[Claim 6] The 1st term among claims 1-5 by which norbornene / ethylene block copolymer is generated, or the approach of a publication more than it.

[Claim 7] The 1st term among claims 1-6 from which the monomer presentation of a reaction medium is continuously changed between 1 polymerization phases at least, or the approach of a publication more than it. [Claim 8] The approach according to claim 1 by which a monomer is used in the 1st polymerization phase.

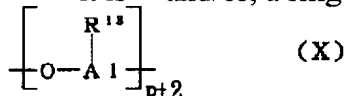
[Claim 9] The approach according to claim 8 the monomer used in the 1st polymerization phase is the compound of formula I-VII.

[Claim 10] The formula it is [formula] a degree if the cocatalyst used is related with a straight-chain mold (IX):

[Formula 7]



** -- it is -- and/or, a ring scheme -- being related -- following formula (X): -- [Formula 8]



the 1st term among claims 1-9 which are aluminoxane which is ** (a radical R13 is the same in a formula (IX) and (X) - or it differs, and is C1 - C6 alkyl group, C6 - C18 aryl group, benzyl, or hydrogen, and p is the integer of 2-50), or the approach of a publication more than it.

[Claim 11] The cycloolefin block copolymer which can be manufactured like a publication more than the 1st term among claims 1-10, or it.

[Claim 12] Use of the cycloolefin block copolymer according to claim 11 as a phase promotor.

[Claim 13] It is use of a cycloolefin block copolymer according to claim 11 as a mixed component in a polymer blend with a cycloolefin copolymer.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] The giant-molecule chain is mainly completed with at least two kinds of blocks which are chemically different, and this invention relates to the manufacture approach of the cycloolefin block copolymer by which a polymerization is carried out, without a cycloolefin carrying out ring breakage. It is that the transition to the following block from one block can go via an intermediate block, and the gradual change with the continuous chemical structure has the description toward the chemical structure of the following block in said intermediate block from the chemical structure of one block.

[0002]

[Description of the Prior Art] The cycloolefin copolymer which can be manufactured by the known approach (for example, the [European Patent public presentation] refer to 407 No. 870 official report) is random, or has the chain structure probably repeated by *****. However, although these copolymers are mainly suitable for manufacture of many moldings, they have generally the low toughness expressed with elongation at the time of $\leq 8\%$ of fracture, and have some which so ** to an improvement at this point.

[0003] The cycloolefin copolymer which has heat-resistant high deformans also has again comparatively high melt viscosity.

[0004] The block copolymer based on 1-olefin is indicated by the international patent WO 91/No. 12285 official report.

[0005] The one approach of improving polymer toughness is mixing a corresponding polymer and the polymer which has a low glass transition temperature clearly [a phase with the so-called flexibility]. For the content of a supple component, it has low melt viscosity for this type of mixture in principle again.

[0006] It is very much often found out that the mixture of the cycloolefin copolymer which has a very different glass transition temperature cannot dissolve mutually. Generally, with a poor mechanical property, if immiscible nature does not pay attention, good phase association does not produce it.

[0007] It is that the conventional method which improves phase association is to mix a macromolecule phase promotor, and the description fixes physically [the chain of an accelerator / both the 1st phase and the 2nd phase], or chemically (rubber hardening plastics, chemical advance series (Rubber Toughened Plastics, Advances in Chemistry Series, Washington DC, 222, 1989;pp.3-64, reference).).

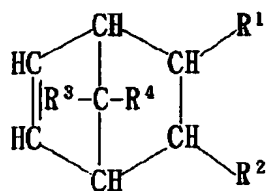
[0008] The purpose of this invention is discovering the phase promotor (phase promoter) and its manufacture approach for the cycloolefin copolymer of glass transition temperature which follows and is different.

[0009]

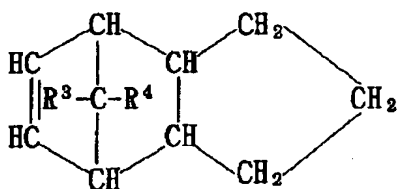
[Means for Solving the Problem] When a polymerization was performed to a surprising thing by the specific approach based on the catalysis which uses a metallocene catalyst, the polymer generated is very suitable as a phase promotor, and it was discovered that it is that to which even promotion carries out the miscibility of a cycloolefin copolymer which is different in various cases. In relation to this, a miscibility means that have glass transition temperature with the completed single polymer mixture, or the glass transition temperature of mixture is approaching mutually rather than the glass transition temperature of a pure component.

[0010] It was shown that the polymer matter by which kinetics-research was manufactured by this invention is a cycloolefin block copolymer.

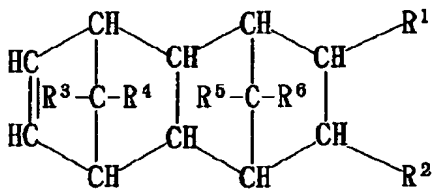
[0011] therefore, the whole quantity of the monomer for which this invention was used -- being related -- the formulas I, II, III, IV, and V of 0.1 - 95% of the weight of a degree, or VI: -- [Formula 9]



(I)



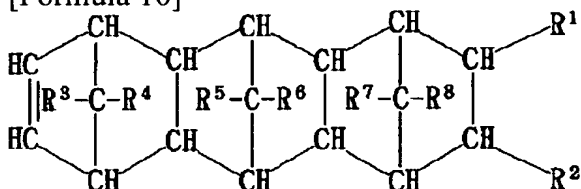
(II)



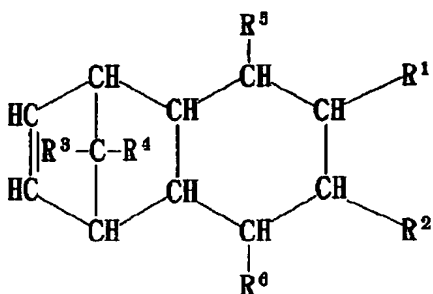
(III)

[0012]

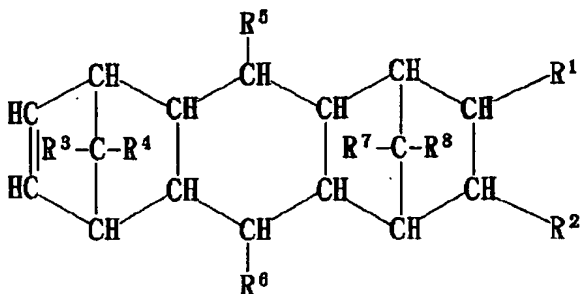
[Formula 10]



(IV)



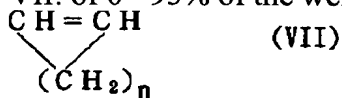
(V)



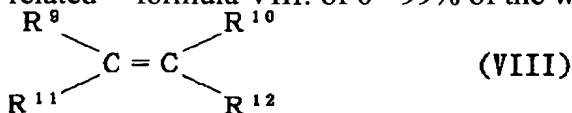
(VI)

(R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, and R8 are the same or a difference, a hydrogen atom, or C1 - C8 alkyl group among a formula.) and it considers as what has possible having semantics which is different about the same radical in those various formulas. the whole quantity of at least one kind of monomer, and the used monomer -- being related -- formula

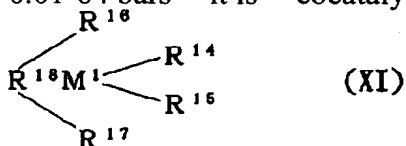
VII: of 0 - 95% of the weight of a degree -- [Formula 11]



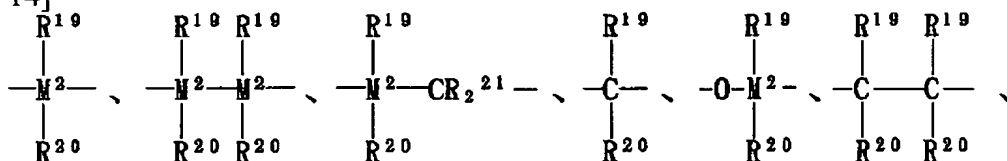
(-- n is the number of 2-10 among a formula.) -- a cycloolefin and the used whole quantity of a monomer -- being related -- formula VIII: of 0 - 99% of the weight of a degree -- [Formula 12]



(-- the inside of a formula, and R9, R10, R11 and R12 are the same -- or it differs and they are a hydrogen atom, or C1 - C8 alkyl group.) -- at least one kind of non-ring type olefin -- the temperature of -78-150 degrees C, and the pressure of 0.01-64 bars -- it is -- cocatalyst and following formula XI: -- [Formula 13]



(M1 is titanium, a zirconium, a hafnium, vanadium, a niobium, or a tantalum among a formula.) That R14 and R15 are the same or a difference, a hydrogen atom, a halogen atom, C1 - C10 alkyl group, C1 - C10 alkoxy group, C6 - C10 aryl group, C6 - C10 aryloxy radical, They are C2 - C10 alkenyl radical, C7 - C10 arylated-alkyl radical, C7 - C40 alkyl-aryl radical, or C8 - C40 aryl alkenyl radical. what R16 and R17 are the hydrocarbon groups of a single nucleus or polykaryotic, and can form a neutral atom M1 and sandwich structure -- it is -- R18 -- following formula: -- [Formula 14]



= BR19, =AIR19, -germanium-, -Sn-, -O-, -S-, =SO, =SO2, =NR19, =CO, =PR19, or =P(O) R19 (or it differs R19, R20, and R21 are the same here --) A hydrogen atom, a halogen atom, C1 - C10 alkyl group, C1 - C10 fluoro alkyl group, C6 - C10 aryl group, C1 - C10 alkoxy group, C2 - C10 alkenyl radical, [whether they are C7 - C40 arylated-alkyl radical, C8 - C40 ARUARUKENIRU radical, or C7 - C40 alkyl-aryl radical and] or R19, R20, or R19 and R21 form the atom and ring which combine them in each case -- it is -- and M2 is silicon, germanium, or tin. In existence of the catalyst which consists of a metallocene, carry out a polymerization, and, in each case, it sets. It always sets to two or less molecular-weight-distribution Mw/Mn about polymer block formation. It is related with the manufacture approach of the cycloolefin block copolymer changed by approach which a monomer / comonomer ratio changes only at least 10%, or measures the monomer in which the polymerization of an addition of formula I-VIII is possible into a monomer or two or more monomers, and introduces a reaction condition.

[0013] It is carried out by approach for which it depends on the parameter with which it is performed, or the number of change of a monomer presentation, and two steps or a multistage polymerization happens, and a polymerization can carry out the polymerization of one kind of homopolymer array of the monomers of formula I-VIII in the 1st polymerization phase.

[0014] Alkyl is a straight chain or branching alkyl.

[0015] The monocycle type olefin VII can be permuted for the purpose of this invention (for example, alkyl or an aryl group).

[0016] The cycloolefin block copolymer manufactured by this invention is new, and is the theme of this invention.

[0017] the pure monomer of formula I-VIII -- desirable -- formula I-VII -- especially the monomer or monomer mixture of formula I-III is used in the 1st polymerization phase. Only monomer mixture is used in all subsequent polymerization phases.

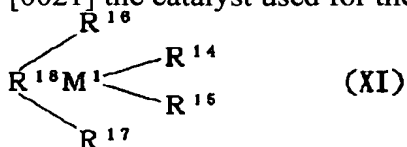
[0018] the monomer mixture used for a polymerization -- one kind or more than it -- especially -- the cycloolefin of Formulas I or III, one kind, or mixture with the non-ring type olefin VIII beyond it -- or it is completely the mixture of

only a cycloolefin. Monomer mixture consists of sufficient convenience of two kinds of monomers, or consists of the polycyclic type olefin of Formulas I or III, and the non-ring type olefin of Formula VIII preferably.

[0019] Especially, Formulas I or III can express norbornene or a tetracyclo dodecane, respectively, and can permute these by alkyl (C1-C6). Formula VIII expresses 1-olefin especially ethylene, or a propylene preferably.

[0020] each polymer array or each polymer block which can mention norbornene / ethylene block copolymer, and a tetracyclo dodecane / ethylene block copolymer, and is completed in it especially as a cycloolefin block copolymer by this invention by the copolymer, norbornene (case of norbornene / ethylene block copolymer), or the tetracyclo dodecane (case of a tetracyclo dodecane / ethylene block copolymer) -- moreover, it is introduced in at least one polymerization phase. Especially desirable norbornene / ethylene block copolymer are completed in the norbornene / ethylene copolymer array of a different presentation, namely, they consist of blocks (polymer array) which are norbornene / ethylene copolymer respectively.

[0021] the catalyst used for the approach by this invention -- cocatalyst and following formula XI: -- [Formula 15]



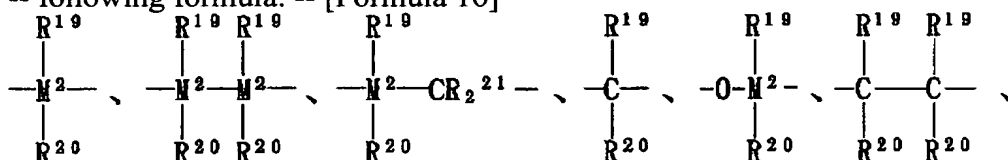
It consists of at least one kind of a ** metallocene (transition-metals component).

[0022] In Formula XI, M1 is a metal chosen from titanium, a zirconium, a hafnium, vanadium, a niobium and a tantalum, and the group that consists of a zirconium and a hafnium preferably. Especially use of a zirconium is desirable.

[0023] That R14 and R15 are the same or a difference, a hydrogen atom, C1 - C10 alkyl group, desirable -- C1 - C3 alkyl group, and C1 - C10 alkoxy group -- desirable -- C1-C -- 3 alkoxy group C6 - C10 aryl group -- desirable -- C6 - C8 aryl group, and C6 - C10 aryloxy radical -- Preferably C6 - C8 aryloxy radical, C2 - C10 alkenyl radical, Preferably C2 - C4 alkenyl radical, C7 - C40 arylated-alkyl radical, desirable -- C7 - C10 arylated-alkyl radical, and C7 - C40 alkyl-aryl radical -- desirable -- C7 - C12 alkyl-aryl radical, and C8 - C40 aryl alkenyl radical -- desirable -- C8 - C12 aryl alkenyl radical, or a halogen atom -- it is chlorine preferably.

[0024] It is the hydrocarbon group of that R16 and R17 are the same, a difference single nucleus, or polykaryotic, and they can form a neutral atom M1 and sandwich structure. R16 and R17 are indenyl, fluorenyl, or cyclopentadienyl preferably. these radicals -- especially (C1-C4) -- alkyl -- one permutation -- or it can many permute.

[0025] the member with whom R18 combines radicals R16 and R17, or ** member bridge formation -- it is -- desirable -- following formula: -- [Formula 16]



= BR19, =AIR19, -germanium-, -Sn-, -O-, -S-, =SO, =SO2, =NR19, =CO, =PR19, or =P(O) R19 (or it differs R19, R20, and R21 are the same here --) A hydrogen atom, a halogen atom, C1 - C10 alkyl group, C1 - C10 fluoro alkyl group, C6 - C10 aryl group, C1 - C10 alkoxy group, C2 - C10 alkenyl radical, it is C7 - C40 arylated-alkyl radical, C8 - C40 aryl alkenyl radical, or C7 - C10 alkyl-aryl radical, or R19, R20, or R19 and R21 form a ring in each **** together with the atom which combines them -- it is .

[0026] M2 -- silicon, germanium, or tin -- they are silicon or germanium preferably.

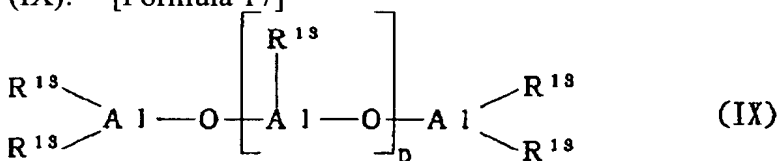
[0027] Manufacture of the metallocene used by this invention is known (Journal of Organometallic Chem. 288 (1985) the [63-67, / European Patent public presentation] the [a 320 No. 762 official report, / this] the [a 336 No. 128 official report, / this] the [a 336 No. 127 official report, / this] the [a 387 No. 690 official report and / this] refer to 387 No. 691 official report).

[0028] The metallocene used preferably :rac-dimethylsilyl-screw (1-indenyl) zirconium dichloride, rac-dimethyl gel mill-screw (1-indenyl) zirconium dichloride, rac-phenylmethyl silyl-screw (1-indenyl) zirconium dichloride, rac-phenyl vinyl silyl-screw (1-indenyl) zirconium dichloride, 1-silacyclo butyl-screw (1-indenyl) zirconium dichloride, rac-diphenyl silyl-screw (1-indenyl) hafnium dichloride, rac-phenylmethyl silyl-screw (1-indenyl) hafnium dichloride, rac-diphenyl silyl-screw (1-indenyl) zirconium dichloride, rac-ethylene -1, 2-screw (1-indenyl) zirconium dichloride, Dimethylsilyl -(9-fluorenyl)- (cyclopentadienyl) Zirconium dichloride, Diphenyl silyl -(9-fluorenyl)- (cyclopentadienyl)

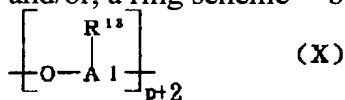
Zirconium dichloride, Diphenylmethylene -(9-fluorenyl)- Cyclopentadienyl zirconium dichloride, Isopropanal pyrene -(9-fluorenyl)- Cyclopentadienyl-zirconium dichloride, Phenylmethyl methylene -(9-fluorenyl)- Cyclopentadienyl-zirconium chloride, Isopropanal pyrene -(9-fluorenyl)- (1-(3-isopropyl) cyclopentadienyl) Zirconium dichloride, Isopropanal pyrene -(9-fluorenyl) (1-(3-methyl) cyclopentadienyl)- Zirconium dichloride, Diphenylmethylene-(9-fluorenyl) (1-(3-methyl) cyclopentadienyl) zirconium dichloride, Methylphenyl methylene-(9-fluorenyl) (1-(3-methyl) cyclopentadienyl) zirconium dichloride, Dimethylsilyl-(9-fluorenyl) (1-(3-methyl) cyclopentadienyl) zirconium dichloride, Diphenyl silyl-(9-fluorenyl) (1-(3-methyl) cyclopentadienyl) zirconium dichloride, Diphenylmethylene-(9-fluorenyl) (1-(3-tert.-butyl) cyclopentadienyl) zirconium dichloride, isopropanal pyrene-(9-fluorenyl) (1-(3-tert.-butyl) cyclopentadienyl) zirconium dichloride and a relative -- it is HAFUNOSEN.

[0029] Especially a desirable metallocene :rac-dimethylsilyl-screw (1-indenyl) zirconium dichloride, rac-phenylmethyl silyl-screw (1-indenyl) zirconium dichloride, rac-phenyl vinyl silyl-screw (1-indenyl) zirconium dichloride, rac-diphenyl silyl-screw (1-indenyl) zirconium dichloride, rac-ethylene -1, 2-(1-indenyl) zirconium dichloride, Dimethylsilyl -(9-fluorenyl)- (cyclopentadienyl) Zirconium dichloride, Diphenyl silyl -(9-fluorenyl)- (cyclopentadienyl) Zirconium dichloride, Diphenylmethylene -(9-fluorenyl)- Cyclopentadienyl-zirconium dichloride, isopropanal pyrene-(9-fluorenyl)-cyclopentadienyl-zirconium dichloride or phenylmethyl methylene-(9-fluorenyl)-cyclopentadienyl-zirconium dichloride, and a relative -- it is HAFUNOSEN.

[0030] the cocatalyst used by this invention -- desirable -- a straight chain mold -- being related -- following formula (IX): -- [Formula 17]



and/or, a ring scheme -- being related -- following formula (X): -- [Formula 18]



it is ** aluminoxane, however a radical R13 is the same in a formula (IX) and (X) -- or -- differing -- C1 - C6 alkyl group, C6 - C18 aryl group, benzyl, or hydrogen -- it is -- p -- 2-50 -- it is the integer of 10-35 preferably.

[0031] a radical R13 -- desirable -- being the same -- methyl, isobutyl, phenyl, or benzyl -- it is methyl especially preferably.

[0032] radicals R13 differ -- if it becomes -- them -- desirable -- methyl and hydrogen -- or it is methyl and isobutyl in alternative and hydrogen or an isobutyl content is 0.01 - 40% (it is the number of radicals R13) preferably.

[0033] Aluminoxane can be manufactured in various ways by the known approach. One of the approach of the is making for example, an aluminum hydrocarbon compound and/or a hydride aluminum hydrocarbon compound, and water (it being (like the shape of a gas, a solid-state, a liquid, or combined -, for example, water of crystallization)) react in an inert solvent (for it to be (for example, like toluene)). In order to manufacture the aluminoxane containing a different alkyl group R13, two different trialkylaluminums (AIR₃+AIR'₃) are made to react with water according to a desired presentation (S.Pasynkiewicz and Polyhedron 9 (1990) the [429 and / European Patent public presentation] refer to 302 No. 424 official report).

[0034] The exact structure of aluminoxane is unknown.

[0035] Regardless of the format of manufacture, various content of the unreacted aluminum start compound in an isolation form or the form of an adduct is well known in all aluminoxane solutions.

[0036] Before being used for a polymerization reaction, preliminary activation of the metallocene can be carried out by the aluminoxane of a formula (IX) and/or (X). Polymerization activity is clearly increased by this means.

[0037] Preliminary activation of a transition-metals compound is performed in a solution. Preferably, a metallocene is dissolved in the solution of the aluminoxane in inert hydrocarbon. Suitable inert hydrocarbon is aliphatic series or aromatic hydrocarbon. Toluene is used preferably. the concentration of the aluminoxane in a solution -- all solutions -- being related -- each **** -- about 1 % of the weight - a saturation limitation -- it is in 5 - 30% of the weight of within the limits preferably. Although a metallocene can be used by this concentration, it is preferably used in the amount of 10-4-1 mol per mol of aluminoxane. Preliminary activation time amount is 5 - 60 minutes preferably for 5 minutes to 60 hours. Preliminary activation is preferably performed at 0-70 degrees C the temperature of -78-100 degrees C.

[0038] The metallocene itself can also be enclosed on a polymerization or a base material agent into application or a prepolymer (for example, based on metallocene contact precuring). The olefin (or the one kind) used for a polymerization is preferably used for precuring.

[0039] A suitable base material is silica gel, an aluminum oxide, solid-state aluminosilicate, or other inorganic base material ingredients. The polyolefine fine particles of the form divided minutely are also suitable base material ingredients.

[0040] According to this invention, instead aluminosilicate can be the compound of formula $R_xNH_4-xBR'_4$, $R_xPH_4-xBR'_4$, $R_3CBR'_4$, or BR'_3 , or, in addition to this, it can be used as suitable cocatalyst. these formulas -- setting -- x -- the number of 1-4 -- it is 3 preferably and Radical R is the same -- or, although it differs it is C1 - C10 alkyl or C6 - C18 aryl, or it is preferably the same and its radical R' is [two radicals R form a ring together with the atom which combines them, and] the same -- or, although it differs It is preferably the same, and is C6 - C18 aryl, and alkyl, halo alkyl, or a fluorine can permute.

[0041] Especially R is ethyl, propyl, butyl, or phenyl, and R' is phenyl, pentafluorophenyl, 3, 5-bis-trifluoromethyl phenyl, mesityl, the xylyl, or tolyl (the [European Patent public presentation] the [a 277 No. 033 official report / this] the [a 277 No. 004 official report and / this] refer to 426 No. 638 official report).

[0042] When above-mentioned cocatalyst is used, an actual (activity) polymerization catalyst consists of a metallocene and one kind of the aforementioned compound of resultant. This resultant is first generated outside a polymerization reactor at the separate process which so uses a suitable solvent preferably.

[0043] Each compound which can convert a neutral metallocene into a cation and can stabilize the latter (unstable coordination) in principle based on the degree of Lewis acid nature is the suitable cocatalyst concerning this invention. Moreover, the anion generated from cocatalyst or it should not begin the reaction beyond the generated metallocene cation and what kind of it (the [European Patent public presentation] refer to 427 No. 697 official report).

[0044] Alkylaluminum, for example, the purification which uses $AlMe_3$ or $AlEt_3$, is convenient in order to remove the catalyst poison which exists in an olefin. Before being added by the polymerization system and separating again the inside of the polymerization system itself, or it subsequently, an olefin can perform this purification by making aluminum compound contact.

[0045] When a little solvent is added by the reaction mixture, the solvent used is a customary inert solvent like aliphatic series or alicyclic hydrocarbon (for example, a cyclohexane, a decalin), a gasoline fraction, the Diesel oil fraction by which hydrogenation was carried out, or toluene.

[0046] a polymerization -- the inside of the dilute solution (<80 volume % cycloolefin) -- the inside of a thick solution (>80 volume % cycloolefin) -- or it happens directly in a liquid non-diluting cycloolefin monomer.

[0047] The molecular weight of a request of a specific polymer block and desired molecular weight distribution must respond to the activity list of a catalyst how, and temperature and reaction time must harmonize according to it. Especially these parameters essentially determine the relative rate of installation of a monomer, therefore to the glass transition temperature of a polymer, and heat-resistant deformants, since the concentration of a monomer and the property of a solvent are also decisive, they must take it into consideration.

[0048] - Preferably, -78-80 degrees C of 78-150 degrees C of polymerization [substantially as opposed to molecular-weight-distribution Mw/Mn of the same range] time amount to a specific polymer block can become longer, as the polymerization temperature especially chosen within the limits of 20-80 degrees C preferably is low.

[0049] If it happens when molecular-weight-distribution Mw/Mn of the polymer block which a sudden change of a reaction condition generates is 1, when it has a catalytic activity chain end (that is, a chain is the so-called live polymer chain), therefore an additional block changes polymerization conditions, it can be assumed certainly that all the polymer blocks generated in this polymerization phase can carry out a polymerization on these chain ends. Coupling is 100% when [this] extreme. That is [molecular-weight-distribution Mw/Mn of the polymer block generated in the polymerization phase swerves from 1], as it is set to $Mw/Mn > 1$, a number of a catalyst inactive chain end (namely, the so-called **** end or a halt chain) of increments which cannot carry out coupling of the block beyond it any longer become still larger.

[0050] About the approach by this invention for generation of a block copolymer, this means that the rate of the block polymer chain in the completed product by which chemical association between Block X and block X+1 was attained becomes large a certain force, if Mw/Mn of the polymer block X generated in the polymerization phase X is ** 1 about when change arises in a reaction parameter.

[0051] In order that this may obtain a high grade and a structural homogeneous high cycloolefin block copolymer about the structural homogeneity of a cycloolefin block copolymer, or purity, it means that it should be made whether it can perform that they are substantially in agreement with Mw/Mn of a polymer block [/ 1], and to choose the time amount

for each polymerization phase.

[0052] Moreover, if it desires to induce the polymer block of specific molecular weight, reaction time must also be fitted to desired molecular weight.

[0053] The decision of reaction time required before the reaction condition which changes according to the rate of the aforementioned reaction parameter and cycloolefin mixing is changed is made by the proofreading by easy sampling as indicated by the embodiment which is useful to explanation. And the graph which can choose required time amount (it determines beforehand) can be plotted from experimental continuation. Drawing 3 which generally shows dependence of molecular-weight-distribution M_w/M_n of a polymer block to reaction time t is an example of such a graph.

[0054] Except for the 1st polymerization phase in a discontinuous approach, it must carry out in the experiment of the separate single stage for which the discontinuous specific reaction condition of the polymerization phase where proofreading corresponds except for reaction time in order to determine the reaction time over all the polymerization phases in the continuous approach is used.

[0055] In the case of a copolymerization phase, if a non-ring type olefin is not used, the monomer mole ratio of a cycloolefin besides a cycloolefin ***** type olefin or a cycloolefin pair is changed according to it, when a reaction condition is then changed. Change of a monomer ratio should be more desirable amounts than 25% at least 10%.

[0056] If the 1st polymerization phase is homopolymerization (for example, polymerization of norbornene), the 2nd monomer at least will go into a reaction chamber, when change is made.

[0057] The monomer ratio throughout generation of a polymerization phase, i.e., a polymer block, and in a reaction chamber is maintained uniformly generally, and, as a result, a uniform polymer block is generated chemically. However, the period monomer ratio throughout a polymerization phase can also be changed continuously, and that brings about the polymer block which has the structural inclination which meets the after giant-molecule chain, namely, a mixing ratio (for example, a polymer block is a ratio between the number of inner norbornene units and the number of ethylene units a part) changes continuously in accordance with a corresponding polymer block. In the polymer block completed by the monomer of two or more kinds of molds, this inclination can be attained by changing the concentration of 1 monomer component continuously. The concentration of many monomer components can generate the block which has a structural inclination in these polymerization phases continuously changed into coincidence again. The block copolymer generated as a result attracts an interest similarly, and is the theme of this invention.

[0058] dilution according to the solvent of the acrylic olefin under a constant pressure by changing the solubility of a gas-like olefin according to temperature, when change of a monomer ratio performed by the approach by this invention changes the pressure of for example, an acrylic olefin -- or the measuring injection of a liquefied monomer can attain. Some of aforementioned parameters are also changeable into coincidence.

[0059] Suddenly and a continuous change of this mold of a monomer ratio, and manufacture of the block copolymer by such this invention can attain, when a reaction is performed nonsequentially, and in case [both] a reaction is performed continuously.

[0060] Continuous and especially a multistage polymerization method are advantageous. It is because a cycloolefin makes advantageous use economical possible as for those approaches. Moreover, in the continuous approach, the ring type olefins in which it is obtained as a residual monomer together with a polymer, and deals can be collected, and can be recycled to a reaction mixture.

[0061] When a polymerization is performed by this approach, a flow rate and the reaction volume of various reaction containers can adjust the die length of a block (that is, these two parameters determine the residence time in various reaction locations).

[0062] Drawing 1 and 2 show an example of this type of approach in graph. Drawing 1 shows the possible configuration for simple consecutive operation, and if required, it is extensible with additional components (reaction container etc.). : in which a notation has the semantics of a degree -- parameter: -- pressures p_1 and p_2 and $p_1 \gg p_2$; flow rate v ; throttling d ; level adjustment 1;

components: -- churning container R; -- a pump -- P; tubular reactor K; valve V_a = gas-like olefin or olefin mixture;

b = cycloolefin or a cycloolefin solution; solution of cycloolefin mixture or cycloolefin mixture;

c = polymer solution;

k = catalyst;

Pr = product.

[0063] Drawing 2 passes twice the graded response cycle shown in drawing 1 in graph, assumes that a start and emission of a chain take place in a reaction chamber R1, and shows an example of a change image to the reaction condition which the chain end to which the block-copolymer chain concerning this invention reacts can receive.

[0064] A notation the semantics of a degree It is shown that the residence-time *****= residence time distribution in the

residence-time t_2 **** t_2 = reaction chamber R2 in the cycloolefin / 1-olefin ratio t_1 **** t_1 = reaction chamber R1 in the cycloolefin / 1-olefin ratio X_2 = reaction chamber R2 in the X_1 = reaction chamber R1 exists. : which it has -- Therefore, such time amount is the residence time in tubing between t_1 ; t_2 = R1 which changes to the surroundings of the statistical average, R2, or R2 and R1 (it is the comparison of R1 and R2). ; which is narrow as for the residence time distribution in these ducts therefore by which directions ""*t" were made unnecessary here -- the mixing rate of 1-olefin is larger than the mixing rate of a cycloolefin, and this usually results in a slight change of a monomer ratio to the after cycloolefin advantageously

Relative sudden change of the monomer ratio included in the f_1 ; f_2 = reaction chambers R2 or R1 [0065] The equipment concerning drawing 1 can be operated in discontinuous by emission of the measuring injection and product solution with which the pump migration in which a reaction solution continues indefinitely, or a monomer continues indefinitely continuously, or pump migration of the batch format of an overall reaction solution to a reactor from a reactor.

Nonsequential fluctuation has the advantage that both the number of the blocks per giant-molecule chain and the die length of a block can adjust correctly. In continuous actuation, the die length of a block can be adjusted correctly, but that it is tended to influence an average statistical about the mean molecular weight made into the purpose of the mean molecular weight and polymer block with which the block copolymer was attained, it is adjusted and deals in the number of blocks. Although manufacture of the block copolymer which has a specific block chain end can be attained very correctly using discontinuous actuation, a continuous approach only gives statistical information at this point.

[0066] Change the reaction condition (parameter) was indicated to be can carry out 1 time or more than it, and it continues that that causes the array of a different block beyond two or it in a giant-molecule chain. Molecular-weight-distribution M_w/M_n of the polymer block with which the latter grows [special initiation of the reaction for generation of a new block] by proofreading of the only conditions with required following is still <2 and choosing so that it may happen preferably, when it is 1 substantially. Whenever it follows this condition, a polymerization can be carried out on the macromolecule chain with which the new block which has a new presentation grows. Such reaction time changes according to the catalyst system used, reaction temperature, and monomer concentration.

[0067] If the polymerization of the new block beyond it is not carried out, a polymerization emits or stops under the reaction condition as which it completed, namely, the last was chosen.

[0068] Discontinuous actuation can also be performed again within 1 reaction container with which modification of a reaction condition and a halt of a reaction are continuously performed within 1 reactor.

[0069] : to which the following thing is generally applied about a reaction parameter -- when ethylene is poured into the bottom of a pressure, as for a pure release chain olefin, 0.01-64 bars of 2-40 bars of pressures of 4-20 bars are used especially preferably. If inert gas, for example, nitrogen, or an argon is also poured into the bottom of a pressure in addition to a release chain olefin, 4-64 bars of 2-40 bars of total pressure in a reaction container will be 4-25 bars especially preferably. If it is in the form where a cycloolefin system component is not diluted, high-speed impregnation of a cycloolefin will also be attained with high pressure.

[0070] a metallocene compound -- transition metals -- being related -- per [10^{-1} to 10^{-8}] volume dm^3 of a reactor -- it is preferably used by the concentration of 10^{-3} to ten - six-mol transition metals. aluminoxane -- an aluminum content -- being related -- per [10^{-5} to 10^{-1}] volume dm^3 of a reactor -- it is preferably used by the concentration of 10^{-4} to 2×10^{-2} . However, in principle more high concentration is also possible. Other mentioned co-catalysts are preferably used about with the equivalent about a metallocene.

[0071] Apart from the aforementioned metallocene over which the bridge was constructed, identitas or the metallocene which has the similar ligand non-constructing a bridge can also be used in principle. In the case of these metallocenes, the reaction time chosen must be [to the metallocene over which the bridge was constructed under the matching reaction condition rather than] short clearly.

[0072] When manufacturing a copolymer, the mole ratio of the open chain olefin by which polycyclic type olefin pair (preferably) use is carried out can be changed within large limits. The mole ratio of a cycloolefin pair disconnection chain olefin is preferably adjusted by 50:1-1:50, especially 20:1-1:20.

[0073] The cycloolefin block copolymer concerning this invention brings about the combination of a convenient mechanical property with mixture with other cycloolefin copolymers.

[0074]

[Example] The following example means explaining this invention to a detail further.

[0075] the polymerization reactor of capacity 1.5 dm^3 which had equipped with example 1 agitator and which it was pure and was dried -- nitrogen -- subsequently the flash plate was carried out with ethylene, and it filled with 567ml of solutions of the 85 volume % concentration of the norbornene in toluene.

[0076] Subsequently to the temperature of 20 degrees C the reactor was maintained, it agitated and 2-bar ethylene

(overpressure) was poured into the bottom of polymerization. Subsequently to the inside of a reactor, measuring supply of 3 (MAO solution) (10.1 % of the weight of methyl aluminoxane which has the molar mass of 1300g/mol by freezing point depression measurement) was carried out 20cm of methyl aluminoxane solutions in toluene, it agitated for 15 minutes by 20 degrees C of mixture, and ethylene ** was maintained to 2 bars by measuring supply of additional ethylene. It is parallel, and it dissolves into the solution of the methyl aluminoxane in toluene (about concentration and quality, it is referring to the upper sentence), and 60mg racemic-dimethylsilyl-screw (1-indenyl) zirconium dichloride was left for 15 minutes, and carried out preliminary activation. Subsequently measuring supply of the solution of a complex was carried out into the reactor. Subsequently the polymerization was performed at 20 degrees C, it agitated (750rpm), and measuring supply was carried out and the ethylene of addition of ethylene ** was maintained to 2 bars. [0077] 50ml of reaction solutions was taken out via the lock (lock) after 30 minutes. Ethylene ** was increased to 7 bars by progress of 10 seconds immediately after this sampling, and this pressure was maintained for 5 minutes by measuring supply of additional ethylene. Subsequently, through locking, 10ml of water was added and the polymerization was stopped. The reaction solution was discharged into the container after the continuing gas drainage, subsequently acetone 2dm3 was added in the dropping format, the mixture produced as a result was agitated for 10 minutes, and the polymer solid made to suspend was carried out the ** exception.

[0078] Polymer 20g which has the glass transition temperature of 140 degrees C, viscosity number 95 ml/g, and molecular-weight-distribution Mw/Mn 1.5 was obtained.

[0079] After drawing, agitating a 50ml sample, it processed by 0.5ml of water, and, subsequently processing similar to processing of the reaction solution of an end product was carried out. Polymer 4.5g which has the glass transition temperature of 165 degrees C, viscosity number 150 ml/g, and molecular-weight-distribution Mw/Mn 1.3 was isolated from 50ml of samples.

[0080] Although two to example 4 procedure was similar to the example 1, the conditions in Table 1 were chosen in the deflection from it. The property of the polymer produced as a result is summarized to Table 2.

[0081]

[Table 1]

実施例 番 号	Nb溶液濃度 (容積%)	重合段階 1		重合段階 2		メタロセン の量 (mg)
		時間 (分)	エチレン圧 (バール)	時間 (分)	エチレン圧 (バール)	
2	24.4	30	1	15	7	60.3
3	24.4	30	1	10	7	92.2
4	48.8	30	2	2	8	89.9

Nb = ノルボルネン

[0082]

[Table 2]

実施例 番 号	試 料			最終生成物		
	Vn (ml/g)	Tg (°C)	Mw/Mn	Vn (ml/g)	Tg (°C)	Mw/Mn
2	22	167	1.2	108	98	1.2
3	27.5	165	1.2	192	81	1.6
4	73	173	1.2	107	134	1.3

[0083] The degree theory-trial of example 5th speed was performed in similarity with the example 1. 3 was used for the polymerization 860cm of solutions of concentration 85 volume % of the norbornene in toluene. The rate of reaction maintained ethylene excessive pressure uniformly to 6 bars at 24 degrees C. 3 was added 60cm (10.1 % of the weight of concentration) of MAO solutions in toluene, and mixture was agitated for 15 minutes. Racemic-dimethylsilyl-screw (1-indenyl) zirconium dichloride 21mg was added to 3 20cm of MAO solutions, and the mixture after preliminary activation was poured into the bottom of a pressure into the reactor.

[0084] The sample (50cm3) was extracted via the lock in the reaction time shown in Table 3. Isopropanol 4cm3 were

added and the polymerization was suspended immediately. The product was washed several times using the acetone and the dilution hydrochloric acid (example 1 reference).

[0085] The polymer product obtained as a result was measured by the gel filtration chromatography. The degree of inhomogeneity (M_w/M_n) is shown in Table 3 at number average molecular weight (M_n) and a weight-average-molecular-weight (M_w) list. The distribution curve of all samples is shown in drawing 4.

[0086]

[Table 3]

試料 番号	反応時間 ／分	M_n $\times 10^{-3} \text{ g / モル}$	M_w $\times 10^{-3} \text{ g / モル}$	M_w / M_n
1	10	21.8	24.4	1.10
2	20	37.3	42.8	1.15
3	30	51.0	62.0	1.22
4	45	73.0	92.0	1.25
5	60	83.0	121.0	1.46
6	90	110.0	167.0	1.52
7	120	125.0	217.0	1.74
8	150	153.0	261.0	1.71

[0087] The molecular-weight-distribution function obtained by the gel filtration chromatography of the sample numbers 1-8 of an example is shown, molecular weight increases from the left to the right, and reaction time is increasing drawing 4. Reaction time and average molecular weight (M_n , M_w) are shown in Table 3.

[0088] The area of the distribution function of drawing 4 can give weightings with yield.

[0089] GPC (gel permeation chromatography) measurement was performed as follows. Type 150-C ALC/GPC Millipore Waters Chrom. The column set which consists of four Shodex column of chromatograph and type AT-80 M/S was used. The solvent was o-chlorobenzene.

[0090] the measurement parameter beyond it -- :temperature: -- 135-degree-C movement ratio: -- a part for 0.5ml/-- amount [of a sample]: -- concentration [of 0.4ml sample solution of sample solutions]: -- 0.1g / dl proofreading: --

[0091] by the polyethylene criterion Although the procedure is similar to the example 1 In the deflection from it The amount =100ml metallocene = racemic-dimethylsilyl-screw of the amount =860mlMAO solution of the concentration =127g [/l.] cycloolefin solution of the :cycloolefin = tetracyclo dodecane cycloolefin solution from which the following conditions were chosen The amount of a zirconium dichloride metallocene = (1-indenyl) By locking, the pure cycloolefin was added and the after [20 minutes] cycloolefin concentration of ethylene ** = 3-bar sampling time = maintained by the measuring injection of 62mg addition was changed.

Duration of addition actuation = duration =30 minute [0092] of the polymerization after the ethylene ** = 3-bar measuring injection after amount =170g addition of the cycloolefin by which the measuring injection was carried out for 2 seconds the polymer obtained as a result -- the following -- the special-feature attachment ****.

glass-transition-temperature [of the polymer from a glass-transition-temperature =125 degree-C sample of an amount =390mg end product of the polymer from an amount =17.5g sample of the generated end product] = -- molecular-weight-distribution $M_w/M_n=1.4$ [0093 of the polymer from molecular-weight-distribution $M_w/M_n=1.9$ sample of a viscosity number =66 ml/g end product of the polymer from a viscosity number =105ml/g sample of the molecular weight $M_n=52,000 \text{ g / mol}$] end product of the polymer from the molecular weight $M_n=72,000 \text{ g / mol}$] sample of 110-degree-C end product --] The example 1 (example of a comparison about an example 6) of a comparison

Although the procedure was the same in the example 6, in the deflection from it, addition of a pure cycloolefin was already performed before addition of a metallocene, therefore initiation of a polymerization. The polymerization was suspended 3 hours after. The end product produced as a result is :glass-transition-temperature =151-degree-C viscosity number =84 ml/g [0094] identified with the following property. The example 7 polymerization experiment was conducted with the equipment corresponding to the equipment of drawing 1. the equipment -- the following description -- special-feature attachment *****: -- [0095] whose P which is the cooling pipe with which K in which R2 to which R2 in which R1 has volume of 80l. changes from tubing with which the static mixing component is being fixed has

volume of 200ml has volume of 15l. is a gear pump. The polymerization maintained the pressure uniformly by the gas drainage by which gas was managed in the; reactor R1 which introduced the; gas-like olefin which performed; pump migration which introduced first the solution of the cycloolefin in :toluene performed according to the following concept into R1 using the pump according to the proofreading by constant flow in excessive pressure into circulating flow in the middle of the upstream of a static mixer.

[0096] The following polymerization conditions Maintained : Cycloolefin : Norbornene gas-like olefin : Ethylene metallocene : Diphenylmethylene - The amount =1000ml metallocene of the MAO solution (MAO solution by the example 1) introduced into the amount = 30l. beginning of the toluene introduced into the amount = 10l. beginning of the norbornene (liquid) introduced into the cyclopentadienyl zirconium dichloride beginning (9-fluorenyl) (In the example 1) pressure = amount [of the catalyst generation to depend] = -- ethylene excessive pressure [between the polymerizations on 200mg ethylene line] = -- in R2 which exist in the middle of the lower stream of a river of a 11-bar static mixing component circulating flow =1500 l/h polymerization temperature = between pressure =2.5 bar polymerizations in R1 between 10.5-bar polymerizations -- = in R1 -- = in 40-degree-CR2 -- 43 degrees C [0097] The sample was regularly extracted after initiation of the polymerization by addition of a catalyst through the lock in the location in the equipment specified by the inside Pr of drawing 1 . The polymerization was suspended after 50 minutes. It was similar to the example 1 and generation of a sample and an end product was performed.

[0098] : which measured the following property about the sample and the end product -- 900ml sample: of 10 minutes after -- amount =0.5g glass-transition-temperature =140 degree-C viscosity number = of a polymer -- 600ml sample: 20 minutes after 62ml/g -- amount =1.4g glass-transition-temperature =137 degree-C viscosity number = of a polymer -- end product [50 minutes after 109 ml/g]: -- the inside of 1l. of amount = polymerization solutions of a polymer -- 15g glass-transition-temperature =134 degree-C viscosity number = -- 160 ml/g [0099] It manufactured by drying the fine particles which 5% toluene solution of concentration of each component was mixed, and example 8 polymer blend was subsequently settled in the acetone, and precipitated. : which chose the following constituent -- blend I= component A3 section + component 3 section + component C1 section blend II= component A3 section + component B3 section component A is a norbornene-ethylene copolymer which has the glass transition temperature of 102 degrees C and viscosity number 52 ml/g by which the polymerization was carried out in one step. The catalyst used for the polymerization is diphenyl methyl. -(9-fluorenyl)- It was cyclopentadienyl zirconium dichloride.

[0100] Component B is a norbornene-ethylene copolymer which has the glass transition temperature of 178 degrees C and viscosity number 48 ml/g by which the polymerization was carried out in one step. The catalyst used for the polymerization is diphenyl methyl. -(9-fluorenyl)- It was cyclopentadienyl zirconium dichloride.

[0101] Although Component C was manufactured by the approach by the example 1 In the deflection from it Amount =60ml metallocene = dimethyl methylene of the amount =860mlMAO solution of :norbornene solution from which the following conditions were chosen and which is a block copolymer -(9-fluorenyl)- by the measuring injection of amount =20mg addition of a cyclopentadienylzirconium dichloride metallocene 2nd ethylene ** maintained by the measuring injection of addition of ethylene for time amount = 20 seconds when after [25 minutes] ethylene ** of ethylene ** = 6-bar sampling time = maintained was changed = it is duration =2.5 minute [0102] of the polymerization in the 2nd ethylene ** 12 bars. : from which the polymer produced as a result is discriminated by the following -- molecular-weight-distribution Mw/Mn=1.3[0103 of the polymer from molecular-weight-distribution Mw/Mn=1.8 sample of the viscosity number =114 ml/g end product of the polymer from the viscosity number =176 ml/g sample of the molecular weight Mn=90,000g [/mol] end product of the polymer from the molecular weight Mn=155,000g [/mol] sample of the glass-transition-temperature =143-degree-C end product of the polymer from the glass-transition-temperature =126-degree-C sample of the amount =370mg end product of the polymer from the amount =13.5g sample of the end product produced as a result --] The pressed sheet was produced after 18-hour desiccation in the 80-degree C furnace 240-degree-C, compression-pressure [of 100 bars], and pressing time 15 minutes after both blends. The sheet has 1mm in the diameter of 60mm, and thickness. The sample used in order to measure glass transition temperature was gained from these sheets.

[0104] The :blend I:glass-transition-temperature [first] =121 degree-C glass-transition-temperature [second] =163 degree-C blend II with which the following glass transition temperature was measured: Check that both blends are two phases as a first glass-transition-temperature =105-degree-C second glass-transition-temperature =165-degree-C glass transition temperature. Increase of the first glass transition temperature in the blend I compared with the first glass transition temperature in Blend II approaches to the phase by which a block copolymer is characterized with the second glass transition temperature as a result of addition of a block copolymer clearly, namely, two phases show clearly that it may come to melt further.

[0105] Example 9 procedure was similar to the example 8, and carried out the polymerization of the component using

racemic-dimethylsilyl-screw (1-indenyl) zirconium dichloride. The component A: glass-transition-temperature = 75 degree-C viscosity-number = 97 ml/g component B which is that carrying out deflection from an example 8 applies the following property: The glass-transition-temperature = 165-degree-C viscosity number = 58 ml/g component C is the block copolymer generated by the example 2.

[0106] Blend I has the glass transition temperature of 108 degrees C.

[0107] Blend II: first glass-transition-temperature = -- 88-degree-C second glass-transition-temperature = -- 142 degrees C

[0108] Example 10 procedure carried out the polymerization of the component like the example 8 using racemic-dimethylsilyl-screw (1-indenyl) zirconium dichloride. Carrying out deflection from an example 8 The following property :blend I: which is applying -- the component A5 section + component B12 section + component C3 section -- blend II: component A5 section + component B12 section component A: -- glass-transition-temperature = 15 degree-C viscosity number = 145 ml/g component B: -- glass-transition-temperature = 179 degree-C viscosity number = 112 ml/g component C according to an example 2 Although it is the generated block copolymer In the deflection from it The following data : to apply $M_w/M_n = 1.9$ Blend I: time amount [of the 2nd polymerization phase] = -- : in which the $V_n = 180$ ml/g end product of an ethylene ** = 14 bar end product in the 3-minute 2nd polymerization phase has two glass transition temperature -- the first -- glass-transition-temperature = 48 degree C -- the second -- a glass-transition-temperature = 148 degree-C end product first glass-transition-temperature = -- 30-degree-C second glass-transition-temperature = -- 156-degree-C blend II: first glass-transition-temperature = -- 18-degree-C second glass-transition-temperature = -- 173 degrees C [0109] The pressed sheet from Blend II was opalescence having had the appearance with the translucent pressed plate from Blend I.

[0110] The dumbbell specimen for a mechanical test was produced from another part of the generated blend.

[0111] Measurement of impact strength with a notch is :blend I: 6.3 kJ/m² blend II: 4.2 kJ/m² which carried out about the corresponding dumbbell specimen according to ISO180/A, and acquired the following value with the test temperature of 60 degrees C.

[Translation done.]

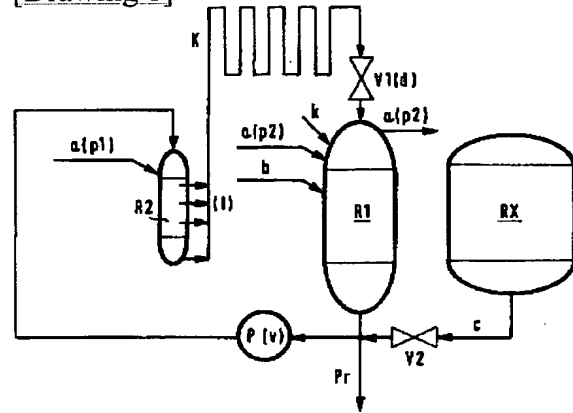
* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

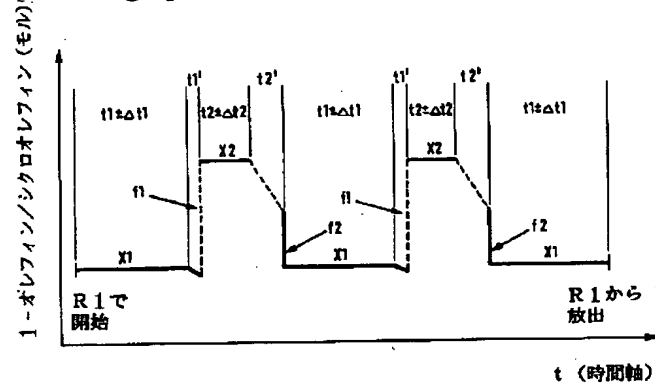
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

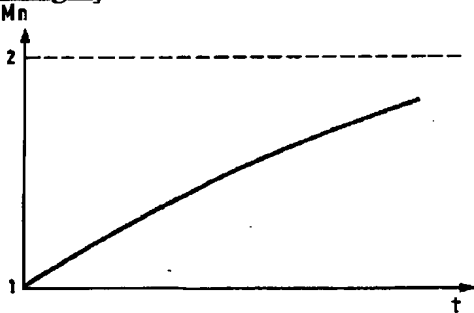
[Drawing 1]



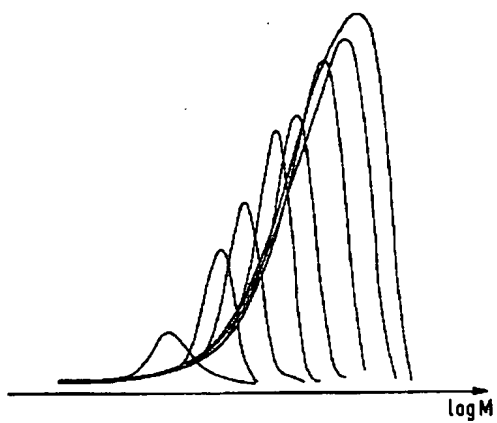
[Drawing 2]



[Drawing 3]



[Drawing 4]



[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CORRECTION OR AMENDMENT

[Kind of official gazette] Printing of amendment by the convention of 2 of Article 17 of Patent Law
 [Section partition] The 3rd partition of the 3rd section
 [Publication date] November 21, Heisei 12 (2000. 11.21)

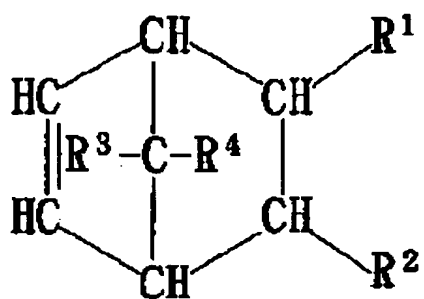
[Publication No.] JP,5-339327,A
 [Date of Publication] December 21, Heisei 5 (1993. 12.21)
 [Annual volume number] Open patent official report 5-3394
 [Application number] Japanese Patent Application No. 5-30022
 [The 7th edition of International Patent Classification]

C08F 297/06 MRG
 4/622 MFH

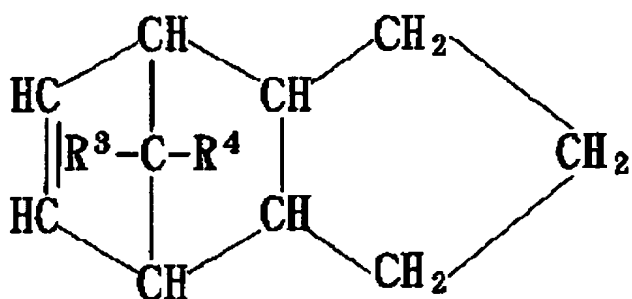
[FI]

C08F 297/06 MRG
 4/622 MFH

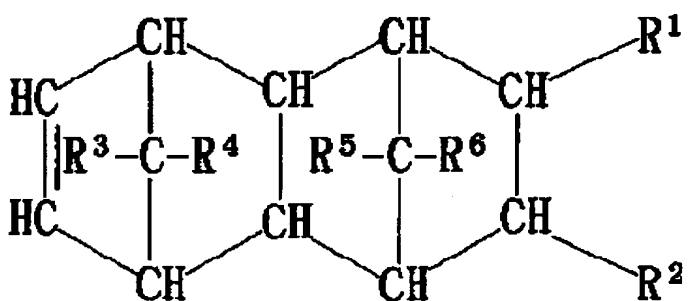
[Procedure revision]
 [Filing Date] February 18, Heisei 12 (2000. 2.18)
 [Procedure amendment 1]
 [Document to be Amended] Specification
 [Item(s) to be Amended] Claim
 [Method of Amendment] Modification
 [Proposed Amendment]
 [Claim(s)]
 [Claim 1] the whole quantity of the monomer to be used -- being related -- the formulas I, II, III, IV, and V of 0.1 - 95% of the weight of a degree, or VI:
 [Formula 1]



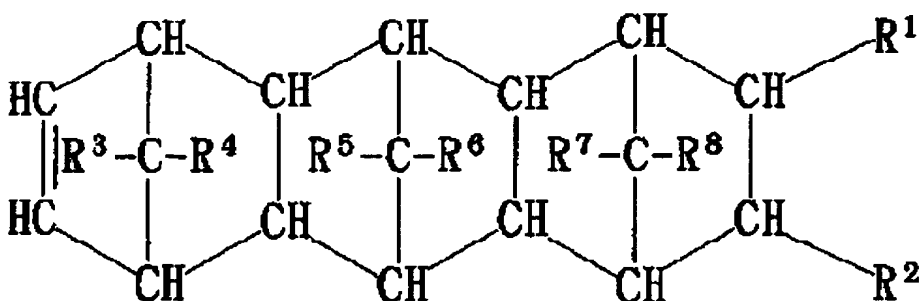
(I)



(II)

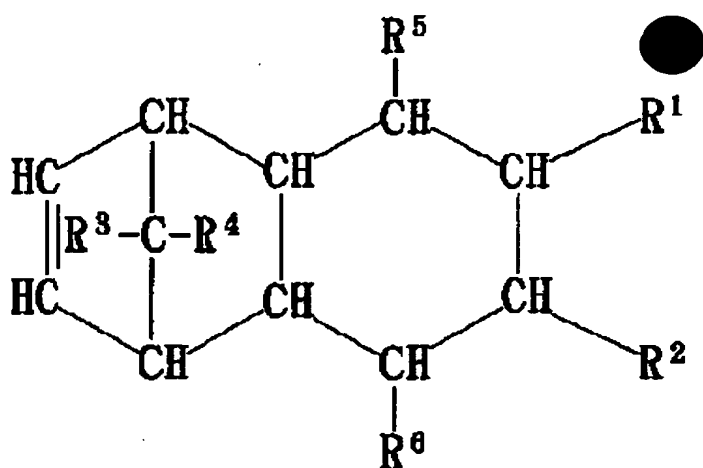


(III)

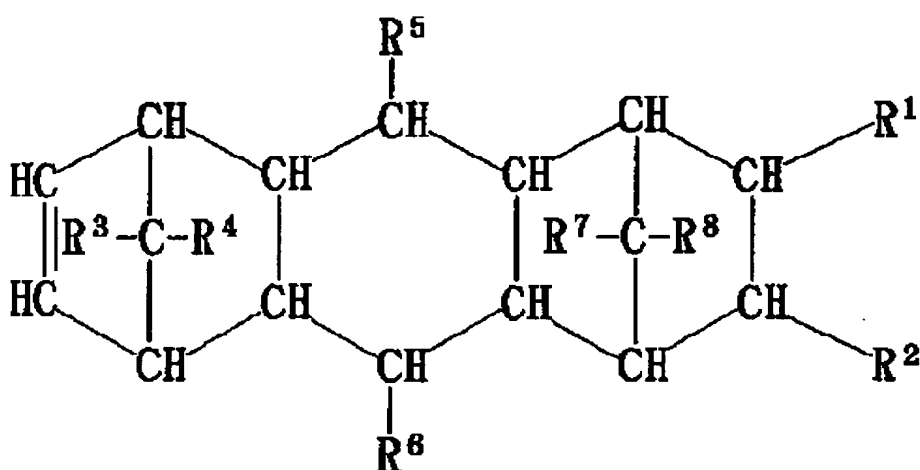


(IV)

[Formula 2]



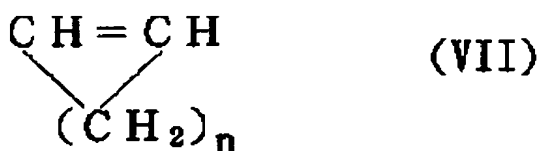
(V)



(VI)

It is related with the whole quantity of at least one kind of monomer of the same or (it differs, and is a hydrogen atom, or C1 - C8 alkyl group, and, as for the inside of a formula, and R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7 and R8, the same radical in these various formulas can have different semantics), and the monomer to be used, and is the formula VII of 0 - 95% of the weight of a degree. :

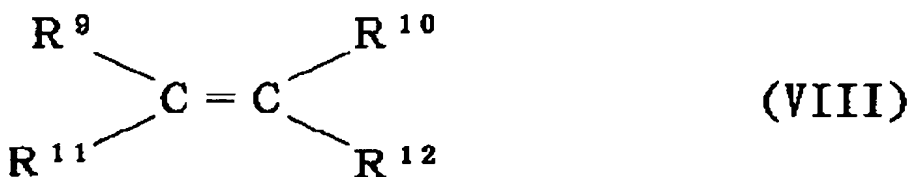
[Formula 3]



(VII)

It is related with the cycloolefin of (the inside of a formula and n are 2-10), and the whole quantity of a monomer to be used, and is the formula VIII of 0 - 99% of the weight of a degree. :

[Formula 4]

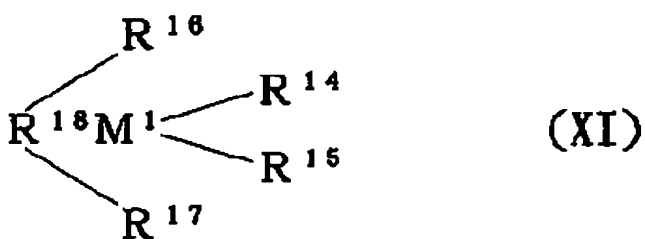


(VIII)

(-- the inside of a formula, and R9, R10, R11 and R12 are the same -- or it differs and they are a hydrogen atom, or C1 - C8 alkyl group --) -- at least one kind of non-ring type olefin -- the temperature of -78-150 degrees C, and the pressure

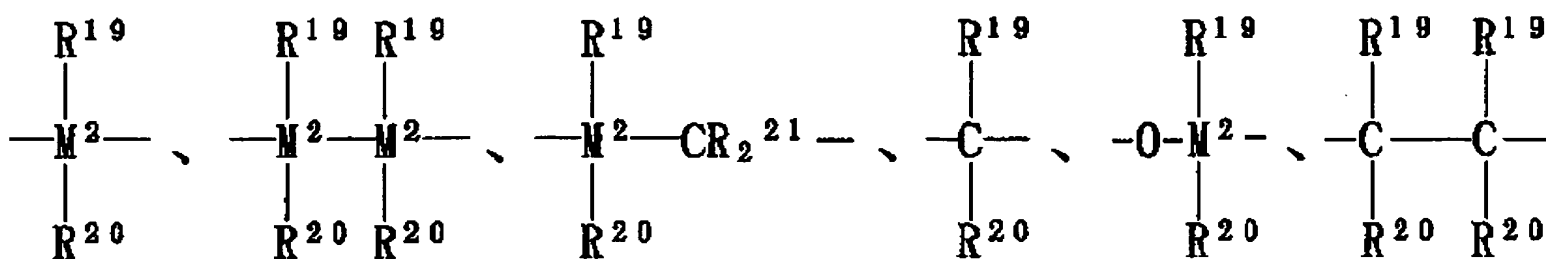
http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejje?u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl.ncipi.go.jp%2FT... 11/3/2004

of 0.01-64 bars -- it is -- cocatalyst and following formula XI:
[Formula 5]



(M¹ is titanium, a zirconium, a hafnium, vanadium, a niobium, or a tantalum among a formula.) That R¹⁴ and R¹⁵ are the same or a difference, a hydrogen atom, a halogen atom, C1 - C10 alkyl group, C1 - C10 alkoxy group, C6 - C10 aryl group, C6 - C10 aryloxy radical, They are C2 - C10 alkenyl radical, C7 - C10 arylated-alkyl radical, C7 - C40 alkyl-aryl radical, or C8 - C40 aryl alkenyl radical. R¹⁶ and R¹⁷ are the hydrocarbon groups of a single nucleus or polykaryotic, a neutral atom M¹ and sandwich structure can be formed, and R¹⁸ is the following formula. :

[Formula 6]



= BR¹⁹, =AIR¹⁹, -germanium-, -Sn-, -O-, -S-, =SO, =SO₂, =NR¹⁹, =CO, =PR¹⁹, or =P(O) R¹⁹ (or it differs R¹⁹, R²⁰, and R²¹ are the same here --) A hydrogen atom, a halogen atom, C1 - C10 alkyl group, C1 - C10 fluoro alkyl group, C6 - C10 fluoro aryl group, C6 - C10 aryl group, C1 - C10 alkoxy group, [whether they are C2 - C10 alkenyl radical, C7 - C40 arylated-alkyl radical, C8 - C40 ARUARUKENIRU radical, or C7 - C40 alkyl-aryl radical and] or R¹⁹, R²⁰, or R¹⁹ and R²¹ become together with the atom which combines them in each case, and they form a ring -- it is -- And carry out the polymerization of M² under existence of the catalyst which consists of the metallocene of being silicon, germanium, or tin, and, in each case, it is set in that case. It is always made two or less molecular-weight-distribution Mw/Mn about polymer block formation. And consist of changing a reaction condition by the count beyond 1 time or it by approach which a monomer / comonomer ratio changes only at least 10%, or measures and introduces the monomer in which the polymerization of an addition of formula I-VIII is possible into a monomer or two or more monomers, and performing a polymerization. The manufacture approach of a cycloolefin block copolymer.

[Claim 2] The approach according to claim 1 of carrying out block copolymerization of the compound of Formula I or Formula III, and the compound of Formula VIII.

[Claim 3] The approach according to claim 1 or 2 the compound of the formula I to be used is norbornene.

[Claim 4] An approach given in any 1 term of claims 1-3 whose compounds of the formula III to be used are tetracyclo dodecen.

[Claim 5] An approach given in any 1 term of claims 1-4 whose compounds of the formula VIII to be used are ethylene or a propylene.

[Claim 6] An approach given in any 1 term of claims 1-5 by which norbornene / ethylene block copolymer is manufactured.

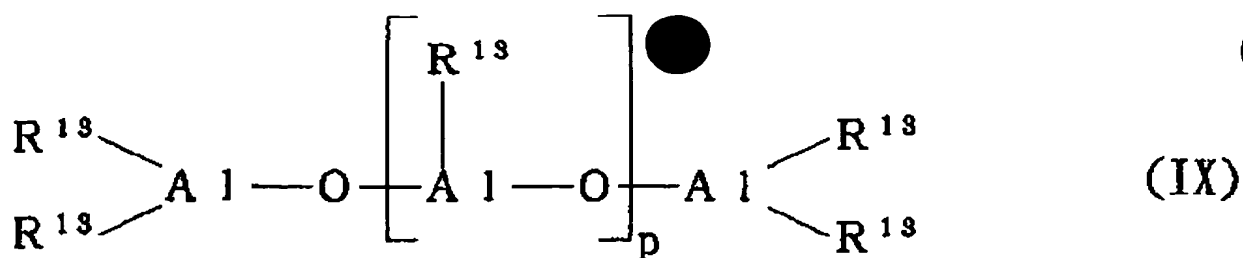
[Claim 7] An approach given in any 1 term of claims 1-6 which change the monomer presentation of a reaction medium continuously between 1 polymerization phases at least.

[Claim 8] The approach according to claim 1 of using one sort of monomers in the 1st polymerization phase.

[Claim 9] The approach according to claim 8 the monomer used in the 1st polymerization phase is the compound of formula I-VII.

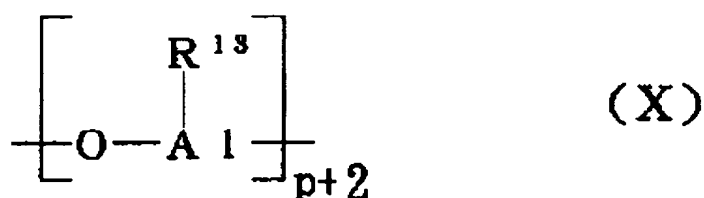
[Claim 10] The cocatalyst to be used is related with a straight chain mold, and it is the following formula (IX). :

[Formula 7]



It comes out, and it is aluminoxane expressed, and/or it is related with a ring scheme, and is the following formula (X). :

[Formula 8]



An approach given in any 1 term of claims 1-9 which are aluminoxane come out of and expressed (it is that a radical R13 is the same or a difference, C1 - C6 alkyl group, C6 - C18 aryl group, benzyl, or hydrogen, and p is the integer of 2-50 in a formula (IX) and (X)).

[Claim 11] The cycloolefin block copolymer which carries out like a publication in any 1 term of claims 1-10, and can be manufactured.

[Claim 12] The phase promotor who consists of a cycloolefin block copolymer according to claim 11.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-339327

(43)公開日 平成5年(1993)12月21日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 8 F 297/06	M R G	7142-4 J		
4/622	M F H	9053-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数13(全 16 頁)

(21)出願番号	特願平5-30022	(71)出願人	590000433 ヘキスト・アクチェンゲゼルシャフト ドイツ連邦共和国、フランクフルト・ア ム・マイン(番地無し)
(22)出願日	平成5年(1993)2月19日	(72)発明者	ミヒアエル・ヨーアヒム・プレクナー ドイツ連邦共和国デー—6000フランクフル ト・アム・マイン、ガイゼンハイマーシュ トラッセ90
(31)優先権主張番号	P 4 2 0 5 4 1 6 : 8	(72)発明者	フランク・オーザン ドイツ連邦共和国デー—6233ケルクハイム ／タウヌス、ハテルスハイマーシュトラ ッセ27-29
(32)優先日	1992年2月22日	(74)代理人	弁理士 高木 千嘉 (外2名)
(33)優先権主張国	ドイツ(DE)		最終頁に続く

(54)【発明の名称】 シクロオレフィンプロック共重合体およびそれらの製造方法

(57)【要約】

【目的】 特にフェースプロモーターとして有用なシクロオレフィンプロックコポリマーの提供。

【構成】 2以下になるポリマーブロックの分子量分布 M_w/M_n において、モノマー／コモノマー比が少なくとも10%だけ変化するかまたは追加の重合可能なモノマーがモノマー中へ計量供給されるような方法で一度またはそれ以上の回数で反応条件を変えることによる、好ましくは、ノルボルネンのような多環式オレフィンとエチレンのような非環式オレフィンとを共重合させることからなるシクロオレフィンプロックコポリマーを得る方法。

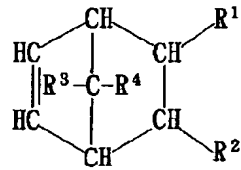
【特許請求の範囲】

【請求項1】 使用されたモノマーの全量に関して、

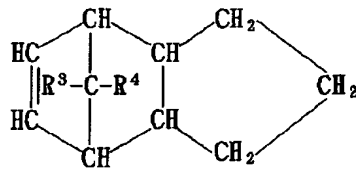
*VI:

【化1】

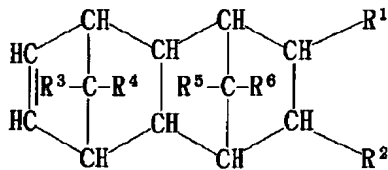
0.1~95重量%の次の式I、II、III、IV、Vまたは*



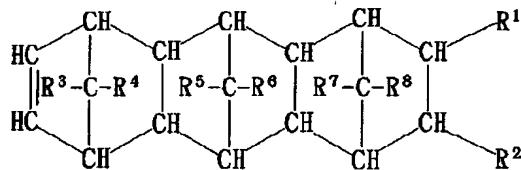
(I)



(II)

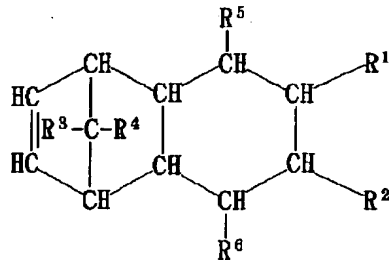


(III)

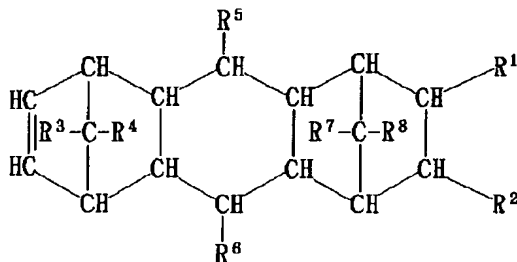


(IV)

【化2】



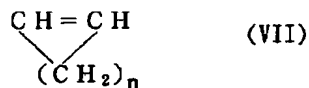
(V)



(VI)

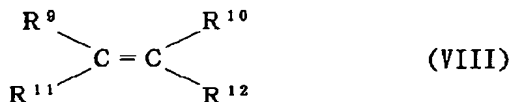
(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 は、同一または異なり、水素原子または $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基である。そしてこれらのさまざまな式における同一の基について異なった意味を有することが可能であるものとする。)の少なくとも1種類のモノマー、使用されたモノマーの全量に関して、0~95重量%の次の式VI I:

【化3】

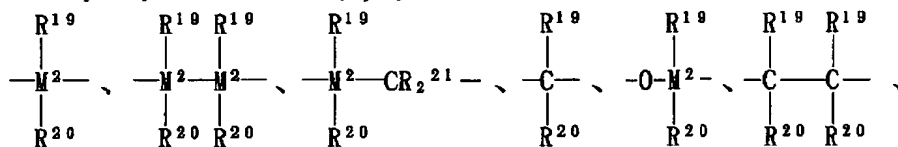


(式中、 n は2~10の数である。)のシクロオレフィン、および使用されたモノマーの全量に関して、0~99重量%の次の式VIII:

【化4】



(式中、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} および R^{12} は同一または異なり、水素原子または $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基である。)の少 *

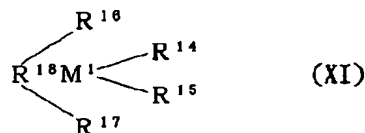


$=\text{BR}^{19}$ 、 $=\text{AlR}^{19}$ 、 $-\text{Ge}-$ 、 $-\text{Sn}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $=\text{SO}$ 、 $=\text{SO}_2$ 、 $=\text{NR}^{19}$ 、 $=\text{CO}$ 、 $=\text{PR}^{19}$ 、または $=\text{P}(\text{O})\text{R}^{19}$ (ここで R^{19} 、 R^{20} および R^{21} は同一または異なり、水素原子、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基、 $C_1 \sim C_{10}$ フルオロアルキル基、 $C_6 \sim C_{10}$ アリール基、 $C_1 \sim C_{10}$ アルコキシ基、 $C_2 \sim C_{10}$ アルケニル基、 $C_7 \sim C_{10}$ アリールアルキル基、 $C_8 \sim C_{10}$ アルアルケニル基または $C_7 \sim C_{10}$ アルキルアリール基であるか、または R^{19} と R^{20} 、または R^{19} と R^{21} は各々の場合においてそれらを結合する原子と環を形成する)であり、そして M^2 はケイ素、ゲルマニウムまたはスズである。)のメタロセンから成る触媒の存在において重合させ、そして、各々の場合において、ポリマーブロック形成に関して常に、2以下の分子量分布 M_w/M_n において、反応条件をモノマー/コモノマー比が少なくとも10%だけ変化するかまたは式I~VIIIの追加の重合可能なモノマーをモノマーまたは複数のモノマー中へ計量して導入するような方法で一度またはそれ以上の回数で変える、シクロオレフィンブロックコポリマーの製造方法。

【請求項2】 式Iまたは式IIIの化合物と式VIIIの化合物がブロック共重合される請求項1に記載の方法。

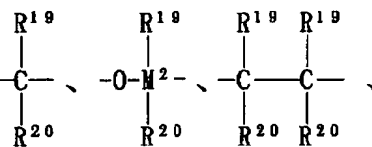
* なくとも1種類の非環式オレフィンを、温度 $-78 \sim 150^\circ\text{C}$ および圧力 $0.01 \sim 64$ バールで、共触媒および次の式XI:

【化5】



10 (式中、 M^1 はチタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブウムまたはタンタルであり、 R^{14} と R^{15} は同一または異なり、水素原子、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基、 $C_1 \sim C_{10}$ アルコキシ基、 $C_6 \sim C_{10}$ アリール基、 $C_7 \sim C_{10}$ アリールアルコキシ基、 $C_2 \sim C_{10}$ アルケニル基、 $C_7 \sim C_{10}$ アリールアルキル基、 $C_7 \sim C_{10}$ アルキルアリール基または $C_8 \sim C_{10}$ アリールアルケニル基であり、 R^{16} および R^{17} は単核または多核の炭化水素基であって、中心原子 M^1 とサンドイッチ構造を形成することができるものであり、 R^{18} は次の式:

【化6】



【請求項3】 使用される式Iの化合物がノルボルネンである請求項1または2に記載の方法。

【請求項4】 使用される式IIIの化合物がテトラシクロドデセンである請求項1~3のうちの1項またはそれ以上に記載の方法。

【請求項5】 使用される式VIIIの化合物がエチレンまたはプロピレンである請求項1~4のうちの1項またはそれ以上に記載の方法。

【請求項6】 ノルボルネン/エチレンブロックコポリマーが生成される請求項1~5のうちの1項またはそれ以上に記載の方法。

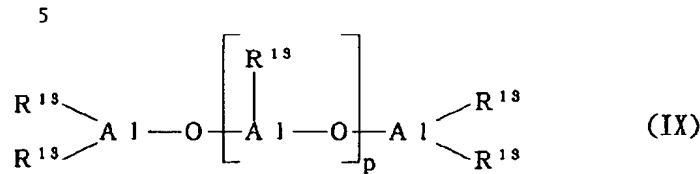
【請求項7】 反応媒体のモノマー組成が、少なくとも1重合段階の間に連続的に変化させられる請求項1~6のうちの1項またはそれ以上に記載の方法。

【請求項8】 モノマーが第1重合段階で使用される請求項1に記載の方法。

【請求項9】 第1重合段階で使用されるモノマーが式I~VIIIの化合物である請求項8に記載の方法。

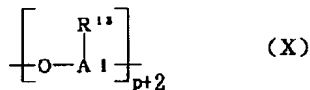
【請求項10】 使用される共触媒が、直鎖型に関しては次の式(IX):

【化7】



のものであり、および/または環式型に関しては次の式(X):

【化8】



のものであるアルミノキサンである(式(X)および(X))において、基 R^{13} は同一または異なり、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキル基、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ アリール基、ベンジルまたは水素であり、 p は2~50の整数である)請求項1~9のうちの1項またはそれ以上に記載の方法。

【請求項11】 請求項1~10のうちの1項またはそれ以上に記載のように製造しうるシクロオレフィンブロックコポリマー。

【請求項12】 フェーズプロモーターとしての請求項11に記載のシクロオレフィンブロックコポリマーの使用。

【請求項13】 シクロオレフィンコポリマーとのポリマーブレンド中の混合成分として請求項11に記載のシクロオレフィンブロックコポリマーの使用。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、主として高分子鎖が少なくとも2種類の化学的に相違するブロックで作られ、そしてシクロオレフィンが開環することなく重合されるシクロオレフィンブロックコポリマーの製造方法に関する。一つのブロックから次のブロックへの転移は中間ブロックを経由することができ、その特徴は、前記中間ブロックにおいて一つのブロックの化学構造から次のブロックの化学構造へ向かって化学構造の連続的な、漸進的な変化があることである。

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】既知の方法(例えば、ヨーロッパ特許公開第407 870号公報参照)によって製造することができるシクロオレフィンコポリマーは、ランダムまたはおそらくは交互に繰返される鎖構造を有する。しかしながら、これらのコポリマーは、主として多くの成形物の製造に適しているものの、概して、例えば $\leq 8\%$ の破断時伸びで表される低い強靱度を有するもので、それゆえにこの点で改善に値するものがある。

【0003】高い耐熱変形性を有するシクロオレフィンコポリマーもまた比較的高い溶融粘度を有する。

【0004】1-オレフィンに基づくブロックコポリマーは、国際特許WO91/12285号公報に記載されている。

【0005】ポリマー強靱度を向上する一つの方法は、対応するポリマーといゆる柔軟性のある相の明白に低いガラス転移温度を有するポリマーとを混合することである。柔軟性のある成分の含量のために、この型の混合物をまた原則的に低い溶融粘度を有する。

【0006】非常に異なるガラス転移温度を有するシクロオレフィンコポリマーの混合物は、互いに相溶し得ないことが大変しばしば見出されている。非相溶性は、概して、貧弱な機械的性質を伴うもので、注意を払わなければ良好な相結合が生じない。

【0007】相結合を向上する普通の方法は、高分子フェーズプロモーターを混合することであり、その特徴は促進剤の鎖が第1の相および第2の相の両方に物理的または化学的に固着することである(ゴム硬化プラスチック、化学の進歩シリーズ(Rubber Toughened Plastics, Advances in Chemistry Series, Washington DC, 222, 1989; pp. 3~64, 参照)。

【0008】本発明の目的は、従って異なるガラス転移温度のシクロオレフィンコポリマーのためのフェーズプロモーター(phase promoter)およびその製造方法を発見することである。

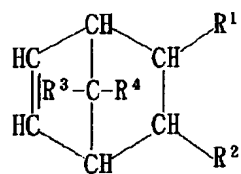
【0009】

【課題を解決するための手段】驚くべきことに、重合がメタロセン触媒を使用する触媒作用に基づく特定の方法で行われるとき、生成されるポリマーはフェーズプロモーターとして非常に適して、さまざまな場合に異なるシクロオレフィンコポリマーの混和性を促進させるものであることが発見された。これに関連して混和性は、完成されたポリマー混合物が単一のガラス転移温度を有するかまたは混合物のガラス転移温度は純粋な成分のガラス転移温度よりも相互に接近していることを意味する。

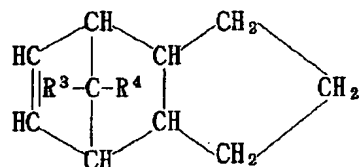
【0010】速度論的研究は、本発明によって製造されたポリマー物質はシクロオレフィンブロックコポリマーであることを示した。

【0011】従って本発明は、使用されたモノマーの全量に関して、0.1~95重量%の次の式I、II、III、IV、VまたはVI:

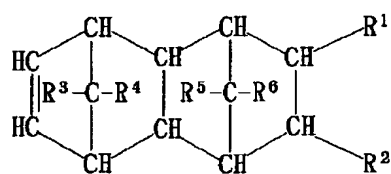
【化9】



(I)



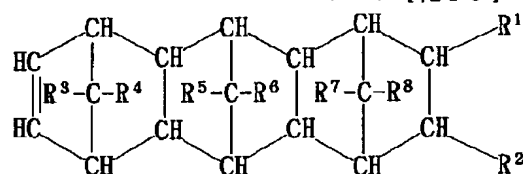
(II)



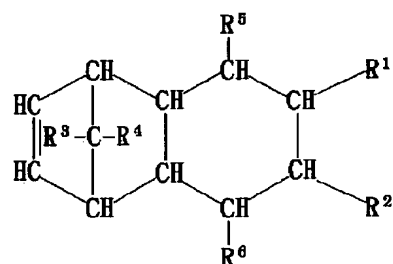
(III)

【0012】

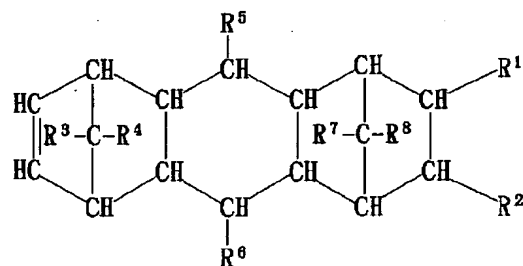
* * 【化10】



(IV)



(V)

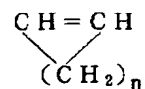


(VI)

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 は、同一または異なり、水素原子または $C_1 \sim C_8$ アルキル基である。そしてそれらのさまざまな式における同一の基について異なった意味を有することが可能であるものとする。)の少なくとも1種類のモノマー、使用されたモノマーの全量に関して、0～95重量%の次の式VI

I:

【化11】

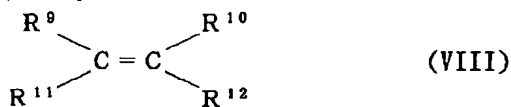


(VII)

50 (式中、 n は2～10の数である。)のシクロオレフィ

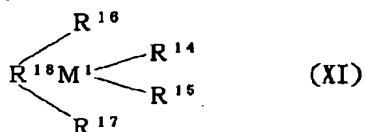
ン、および使用されたモノマーの全量に関して、0～99重量%の次の式VIII:

【化12】

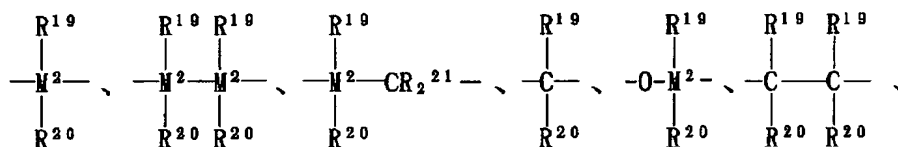


(式中、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} および R^{12} は同一または異なり、水素原子または $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ アルキル基である。)の少なくとも1種類の非環式オレフィンを、温度 $-78 \sim 150^\circ\text{C}$ および圧力 $0.01 \sim 64$ バールで、共触媒および次の式XI:

【化13】



*



$=\text{BR}^{19}$ 、 $=\text{AlR}^{19}$ 、 $-\text{Ge}-$ 、 $-\text{Sn}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $=\text{SO}$ 、 $=\text{SO}_2$ 、 $=\text{NR}^{19}$ 、 $=\text{CO}$ 、 $=\text{PR}^{19}$ 、または $=\text{P}(\text{O})\text{R}^{19}$ (ここで R^{19} 、 R^{20} および R^{21} は同一または異なり、水素原子、ハロゲン原子、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ アルキル基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ フルオロアルキル基、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ アリール基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ アルコキシ基、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{10}$ アルケニル基、 $\text{C}_7 \sim \text{C}_{10}$ アリールアルキル基、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ アルアルケニル基または $\text{C}_7 \sim \text{C}_{10}$ アルキルアリール基であるか、または R^{19} と R^{20} 、または R^{19} と R^{21} は各々の場合においてそれらを結合する原子と環を形成する)であり、そして M^2 はケイ素、ゲルマニウムまたはスズである。)のメタロセンから成る触媒の存在において重合させ、そして、各々の場合において、ポリマーブロック形成に関して常に、2以下の分子量分布 M_w/M_n において、反応条件をモノマー/コモノマー比が少なくとも10%だけ変化するか、または式I～VIIIの追加の重合可能なモノマーをモノマーまたは複数のモノマー中へ計量して導入するような方法で変える、シクロオレフィンブロックコポリマーの製造方法に関する。

【0013】重合は、それが行われるパラメーターまたはモノマー組成の変化の数に依存するような方法で行われ、2段または多段重合が起こり、また第1の重合段階において式I～VIIIのモノマーのうちの1種類のホモポリマー配列を重合することができる。

【0014】アルキルは直鎖または分枝アルキルである。

【0015】本発明の目的のために、単環式オレフィン

* (式中、 M^1 はチタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブウムまたはタンタルであり、 R^{14} と R^{15} は同一または異なり、水素原子、ハロゲン原子、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ アルキル基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ アルコキシ基、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ アリール基、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ アリールオキシ基、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{10}$ アルケニル基、 $\text{C}_7 \sim \text{C}_{10}$ アリールアルキル基、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ アルキルアリール基または $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ アリールアルケニル基であり、 R^{16} および R^{17} は単核または多核の炭化水素基であって、中心原子 M^1 とサンドイッチ構造を形成することができるものであり、 R^{18} は次の式:

【化14】

VIIは置換(例えば、アルキルまたはアリール基によって)することができる。

【0016】本発明によって製造されるシクロオレフィンブロックコポリマーは新規であり、また本発明の主題である。

【0017】式I～VIIIの純粋なモノマー、好ましくは式I～VIIの、特に式I～IIIのモノマー、またはモノマー混合物は第1重合段階にて使用される。その後のすべての重合段階においては、モノマー混合物だけが使用される。

【0018】重合に使用されるモノマー混合物は、1種類またはそれ以上の、特に式IまたはIIIのシクロオレフィンと1種類またはそれ以上の非環式オレフィンVIIIとの混合物、または全くシクロオレフィンのみの混合物である。モノマー混合物は都合よくは2種類のモノマーから成り、または好ましくは式IまたはIIIの多環式オレフィンと式VIIIの非環式オレフィンから成る。

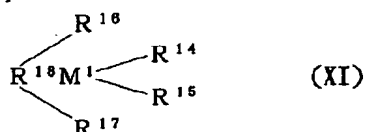
【0019】式IまたはIIIは特にそれぞれノルボルネンまたはテトラシクロドデカンを表わし、これらは($\text{C}_1 \sim \text{C}_8$)アルキルにより置換することができる。式VIIIは好ましくは1-オレフィン、特にエチレンまたはプロピレンを表わす。

【0020】本発明によるシクロオレフィンブロックコポリマーとしては、特に、ノルボルネン/エチレンブロックコポリマーおよびテトラシクロドデカン/エチレンブロックコポリマーを挙げることができ、その中ではコポリマーとノルボルネン(ノルボルネン/エチレンプロ

ックコポリマーの場合には) またはテトラシクロドデカン (テトラシクロドデカン/エチレンブロックコポリマーの場合には) で作り上げられる各ポリマー配列または各ポリマーブロックは、また少なくとも一つの重合段階において導入されるものである。特に好ましいノルボルネン/エチレンブロックコポリマーは、異なる組成のノルボルネン/エチレンコポリマー配列で作り上げられ、すなわちそれらは各々ノルボルネン/エチレンコポリマーであるブロック (ポリマー配列) で構成される。

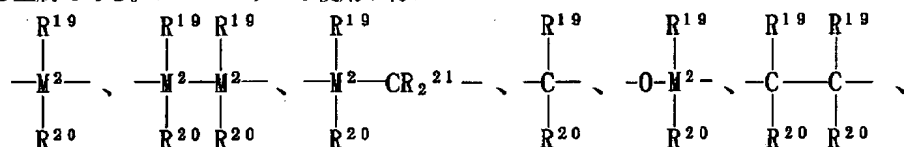
【0021】本発明による方法に使用される触媒は、共触媒と次の式XI:

【化15】



のメタロセン (遷移金属成分) の少なくとも1種類から成る。

【0022】式XIにおいて、M¹はチタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブウムおよびタンタル、好ましくはジルコニウムおよびハフニウムより成る群から選ばれる金属である。ジルコニウムの使用が特に*



=BR¹⁹、=AIR¹⁹、-Ge-、-Sn-、-O-、-S-、=SO、=SO₂、=NR¹⁹、=CO、=PR¹⁹、または=P(O)R¹⁹ (ここでR¹⁹、R²⁰およびR²¹は同一または異なり、水素原子、ハロゲン原子、C₁~C₁₀アルキル基、C₁~C₁₀フルオロアルキル基、C₆~C₁₀アリール基、C₁~C₁₀アルコキシ基、C₂~C₁₀アルケニル基、C₇~C₁₀アリールアルキル基、C₈~C₁₀アリールアルケニル基またはC₇~C₁₀アルキルアリール基であり、またはR¹⁹とR²⁰、またはR¹⁹とR²¹はそれらを結合する原子と一緒に各場合において環を形成する) である。

【0026】M²はケイ素、ゲルマニウムまたはスズ、好ましくはケイ素またはゲルマニウムである。

【0027】本発明によって使用されるメタロセンの製造は知られている (Journal of Organometallic Chem. 288 (1985) 63~67、ヨーロッパ特許公開第320 762号公報、同第336 128号公報、同第336 127号公報、同第387 690号公報および同第387 691号公報参照)。

【0028】好ましく使用されるメタロセンは:

rac-ジメチルシリル-ビス (1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルゲルミル-ビス (1

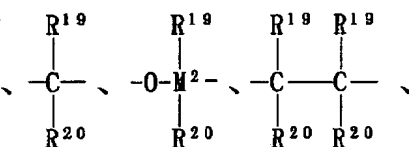
*好ましい。

【0023】R¹⁴とR¹⁵は同一または異なり、水素原子、C₁~C₁₀アルキル基、好ましくはC₁~C₃アルキル基、C₁~C₁₀アルコキシ基、好ましくはC₁~C₃アルコキシ基、C₆~C₁₀アリール基、好ましくはC₆~C₁₀アリール基、C₆~C₁₀アリールオキシ基、好ましくはC₆~C₁₀アリールオキシ基、C₂~C₁₀アルケニル基、好ましくはC₂~C₄アルケニル基、C₇~C₁₀アリールアルキル基、好ましくはC₇~C₁₀アリールアルキル基、C₇~C₁₀アルキルアリール基、好ましくはC₇~C₁₂アルキルアリール基、C₈~C₁₀アリールアルケニル基、好ましくはC₈~C₁₂アリールアルケニル基、またはハロゲン原子、好ましくは塩素である。

【0024】R¹⁶とR¹⁷は同一または異なり単核または多核の炭化水素基であり、それらは中心原子M¹とサンドイッチ構造を形成することができる。R¹⁶およびR¹⁷は好ましくはインデニル、フルオレニルまたはシクロペンタジエニルである。これらの基は、特に (C₁~C₄) アルキルにより一置換または多置換することができる。

【0025】R¹⁸は、基R¹⁶およびR¹⁷を結合する一員または多員架橋であり、好ましくは次の式:

【化16】

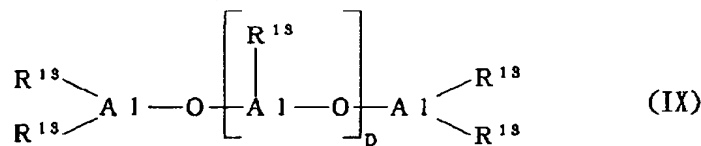


-インデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-フェニルメチルシリル-ビス (1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-フェニルビニルシリル-ビス (1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、1-シラシクロブチル-ビス (1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリル-ビス (1-インデニル) ハフニウムジクロリド、rac-フェニルメチルシリル-ビス (1-インデニル) ハフニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリル-ビス (1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、rac-エチレン-1,2-ビス (1-インデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリル- (9-フルオレニル) - (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリル- (9-フルオレニル) - (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン- (9-フルオレニル) -シクロペンタジエニルジルコニウムジクロリド、イソプロピレン- (9-フルオレニル) -シクロペンタジエニル-ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルメチレン- (9-フルオレニル) -シクロペンタジエニル-ジルコニウムジクロリド、イソプロピレン- (9-フルオレニル) - (1- (3-イソプロピル) シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピレン- (9-

フルオレニル) (1-(3-メチル)シクロペンタジエニル)-ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン-(9-フルオレニル) (1-(3-メチル)シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、メチルフェニルメチレン-(9-フルオレニル) (1-(3-メチル)シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリル-(9-フルオレニル) (1-(3-メチル)シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリル-(9-フルオレニル) (1-(3-メチル)シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン-(9-フルオレニル) (1-(3-tert.-ブチル)シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピレン-(9-フルオレニル) (1-(3-tert.-ブチル)シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドおよび類縁ハフノセンである。

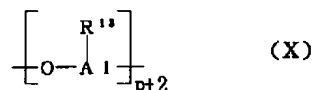
【0029】特に好ましいメタロセンは:

rac-ジメチルシリル-ビス(1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-フェニルメチルシリル-ビス(1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-フ



および/または環式型に関して次の式(X):

【化18】



のアルミノキサンであり、ただし式(IX)および(X)において、基 R^{13} は同一または異なり、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_6 \sim C_{10}$ アリール基、ベンジルまたは水素であり、 p は2~50、好ましくは10~35の整数である。

【0031】基 R^{13} は、好ましくは同一であって、メチル、イソブチル、フェニルまたはベンジル、特に好ましくはメチルである。

【0032】基 R^{13} は異なるならば、それらは好ましくはメチルと水素または代替的にメチルとイソブチルであり、水素またはイソブチル含量は、好ましくは0.01~40% (基 R^{13} の数である)である。

【0033】アルミノキサンは、既知の方法によりさまざまなやり方で製造することができる。その方法の一つは、例えば、アルミニウム炭化水素化合物および/またはヒドリドアルミニウム炭化水素化合物と水(気体状、固体、液体または結合された一例えは結晶水のような)とを不活性溶媒(例えば、トルエンのような)中で反応させることである。異なるアルキル基 R^{13} を含有するアルミノキサンを製造するためには、2個の異なるトリア

*エニルビニルシリル-ビス(1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリル-ビス(1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-エチレン-1,2-(1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリル-(9-フルオレニル)-(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリル-(9-フルオレニル)-(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン-(9-フルオレニル)-シクロペンタジエニル-ジルコニウムジクロリド、イソプロピレン-(9-フルオレニル)-シクロペンタジエニル-ジルコニウムジクロリド、またはフェニルメチルメチレン-(9-フルオレニル)-シクロペンタジエニル-ジルコニウムジクロリドおよび類縁ハフノセンである。

【0030】本発明によって使用される共触媒は、好ましくは、直鎖型に関して次の式(IX):

【化17】

ルキルアルミニウム($AlR_3 + AlR'_3$)を所望の組成に従って水と反応させる(S. Pasynkiewicz, Polyhedron 9 (1990) 429およびヨーロッパ特許公開第302 424号公報参照)。

【0034】アルミノキサンの正確な構造は不明である。

【0035】製造の様式に関係なく、遊離形または付加体の形にある、未反応アルミニウム出発化合物のさまざまな含有がすべてのアルミノキサン溶液によく知られている。

【0036】重合反応に使用される前に、式(IX)および/または(X)のアルミノキサンによってメタロセンを予備活性化することができる。重合活性は、この手段によって明白に増大させられる。

【0037】遷移金属化合物の予備活性化は、溶液中で行われる。好ましくは、メタロセンは不活性化炭化水素中のアルミノキサンの溶液に溶解される。適当な不活性化炭化水素は、脂肪族または芳香族炭化水素である。トルエンが好ましく使用される。溶液中のアルミノキサンの濃度は、全溶液に関して各場合に、約1重量%~飽和限界、好ましくは5~30重量%の範囲内にある。メタロセンは同濃度で使用する事ができるが、好ましくはアルミノキサンのモル当り 10^{-4} ~1モルの量で使用される。予備活性化時間は5分~60時間、好ましくは5~60分である。予備活性化は温度-78~100℃、好

ましくは0~70℃で行われる。

【0038】メタロセン自身はまた重合または支持体上に適用またはプレポリマー（例えば、メタロセン接触予備重合に基づく）中に封入することもできる。重合に使用されるオレフィン（またはその1種類）は、好ましくは予備重合に使用される。

【0039】適当な支持体は、例えば、シリカゲル、酸化アルミニウム、固体アルミノキサンまたは他の無機支持体材料である。微細に分割された形のポリオレフィン粉体もまた適当な支持体材料である。

【0040】本発明によれば、式 $R_xNH_{4-x}BR'$ 、 $R_xPH_{4-x}BR'$ 、 R_xCBR' 、または BR' の化合物は、アルミノキサンの代わりにまたはこれに加えて適当な共触媒として使用することができる。これらの式においてxは1~4の数、好ましくは3であり、基Rは同一または異なるが、好ましくは同一であって、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキルまたは $C_6 \sim C_{10}$ アリールであり、あるいは2個の基Rはそれらを結合する原子と一緒に環を形成し、基R'は同一または異なるが、好ましくは同一であって、 $C_6 \sim C_{10}$ アリールであり、アルキル、ハロアルキルまたはフッ素により置換することができる。

【0041】特に、Rはエチル、プロピル、ブチルまたはフェニルであって、R'はフェニル、ペンタフルオロフェニル、3,5-ビストリフルオロメチルフェニル、メシチル、キシリルまたはトリルである（ヨーロッパ特許公開第277 033号公報、同第277 004号公報および同第426 638号公報参照）。

【0042】上述の共触媒が使用されたとき、実際の（活性な）重合触媒は、メタロセンと前記の化合物の一種類との反応生成物から成る。この反応生成物は、それゆえ好ましくは、適当な溶媒を使用する別個の工程で重合反応器の外で先ず生成される。

【0043】原則的に、そのルイス酸性度に基づいて、中性のメタロセンをカチオンに転換させて、後者（不安定な配位）を安定化させることができる化合物は、どれも本発明に係る適当な共触媒である。その上、共触媒またはそれから生成されたアニオンは、生成されたメタロセンカチオンと如何なるそれ以上の反応を始めるべきではない（ヨーロッパ特許公開第427 697号公報参照）。

【0044】アルキルアルミニウム、例えばAlMe₃、またはAlEt₃を使用する精製は、オレフィン中に存在する触媒毒を除去するために好都合である。この精製は、重合系自身中で、またはそれが重合系に添加され次いで再び分離される前にオレフィンがAl化合物と接触させて行うことができる。

【0045】少量の溶媒が反応混合物に添加されるとき、使用される溶媒は、例えば脂肪族または脂環式炭化水素（例えばシクロヘキサン、デカリン）、ガソリン留分または水素添加されたディーゼル油留分またはトルエ

ンのような、慣例的な不活性溶媒である。

【0046】重合は、希薄溶液（<80容積%シクロオレフィン）中で、濃厚溶液（>80容積%シクロオレフィン）中でまたは液体非希釈シクロオレフィンモノマー中で直接起こる。

【0047】触媒の活性度並びに特定のポリマーブロックの所望の分子量および所望の分子量分布の如何に応じて、温度および反応時間はそれに応じて調和されなければならない。モノマーの濃度および溶媒の性質も、特にこれらのパラメーターはモノマーの導入の相対的速度を本質的に決定し、従ってポリマーのガラス転移温度および耐熱変形性に対し決定的であるので、考慮に入れなければならない。

【0048】-78~150℃、好ましくは-78~80℃、特に好ましくは20~80℃の範囲内に選ばれる重合温度が低ければ低いほど、特定のポリマーブロックに対する実質的には同じ範囲の分子量分布 M_w/M_n に対する重合時間は長くなり得る。

【0049】反応条件の突然の変化が、生成するポリマーブロックの分子量分布 M_w/M_n が1である時に起こるならば、この重合段階で生成されたポリマーブロックのすべては触媒活性鎖末端（すなわち、鎖はいわゆるライブポリマー鎖である）を有し、従って追加のブロックが重合条件を変えることによってこれらの鎖末端上に重合することができる（と確実に想定することができる。この極端な場合にはカップリングは100%である。重合段階で生成されたポリマーブロックの分子量分布 M_w/M_n が1からそれる、すなわち $M_w/M_n > 1$ になればなるほど、もはやそれ以上のブロックをカップリングできない、触媒不活性鎖末端（すなわち、いわゆる死鎖末端または停止鎖）の数の増加はますます大きくなる。

【0050】ブロックコポリマーの生成のための本発明による方法に関して、これは、重合段階Xにおいて生成されたポリマーブロックXの M_w/M_n が、反応パラメーターに変化が生じるときにおおよそ値1であればあるほど、ブロックXとブロックX+1の間の化学的結合が達成された完成された生成物中のブロックポリマー鎖の割合が大きくなることを意味する。

【0051】シクロオレフィンブロックコポリマーの構造的均質性または純度に関して、これは、高純度および高い構造的均質性のシクロオレフィンブロックコポリマーを得るために、個々の重合段階のための時間は、それらが実質的には1の対応するポリマーブロックの M_w/M_n に一致することをできるかぎり選ぶようにすべきであることを意味する。

【0052】また特定の分子量のポリマーブロックを誘発することを望むならば、反応時間もまた所望の分子量に適合させなければならない。

【0053】前記の反応パラメーターおよびシクロオレフィン混入の速度次第で変化する、反応条件が変えられ

10

20

30

40

50

る前に必要な反応時間の決定は、説明に役立つ実施態様に記載されているように簡単な試料採取による較正によって行われる。それから必要な時間を選ぶ（予め決定すること）ができる図表は、試験の連続からプロットすることができる。反応時間 t に対するポリマーブロックの分子量分布 M_w/M_n の依存を一般的に示す、図3はそのような図表の一例である。

【0054】非連続的方法における第1重合段階を除いて、非連続的および連続的方法におけるすべての重合段階に対する反応時間を決定するために較正は、反応時間を除いて、対応する重合段階の特定の反応条件が使用される別個の単一段階の実験において行わなければならない。

【0055】共重合段階の場合には、シクロオレフィン対非環式オレフィンのまたはシクロオレフィン対他のシクロオレフィンのモノマーモル比は、非環式オレフィンが使用されなければ、そのときは反応条件が変えられる時にそれに依りて変えられる。モノマー比の変化は少なくとも10%、好ましくは25%より多い量であるべきである。

【0056】第1重合段階が単独重合（例えば、ノルボルネンの重合）であるならば、少なくとも第2のモノマーは、変化がなされる時に反応室に入る。

【0057】重合段階、すなわちポリマーブロックの生成の間じゅう、反応室内のモノマー比率は概して一定に維持され、その結果化学的に均一なポリマーブロックが生成される。しかしながら、重合段階の間じゅうモノマー比率を絶えず変えることもでき、そのことはそのあと高分子鎖に沿う構造的な傾斜を有するポリマーブロックをもたらし、すなわち混入比率（例えば、ポリマーブロックの一部分中のノルボルネン単位の数とエチレン単位の数の間の比率）は対応するポリマーブロックに沿って絶えず変わる。2種類以上の型のモノマーで作上げられるポリマーブロックの場合には、この傾斜はモノマー成分の濃度を絶えず変えることによって達成することができる。構造的な傾斜を有するブロックはまた、いくつものモノマー成分の濃度が同時に連続的に変えられるこれらの重合段階において生成することができる。その結果生成するブロックコポリマーは同じように関心をひくものであって、本発明の主題である。

【0058】本発明による方法で行われるモノマー比率の変化は、例えば、アクリル性オレフィンの圧力を変えることにより、温度にしたがって気体状オレフィンの溶解度を変えることにより、一定圧力下のアクリル性オレフィンの溶媒による希釈によりまたは液状モノマーの計量投入により達成することができる。前記のパラメーターのいくつかを同時に変えることもできる。

【0059】モノマー比率のこの型の突然のおよび連続的な変化、およびこのような本発明によるブロックコポリマーの製造は、反応が不連続的に行われるときおよび

反応が連続的に行われるときの両方とも達成することができる。

【0060】連続的および多段重合方法は特に有利である。なぜならばそれらの方法はシクロオレフィンの経済的に有利な使用を可能にするからである。その上、連続的方法において、ポリマーと一緒に残留モノマーとして得られうる環式オレフィンは、回収することができて反応混合物へリサイクルすることができる。

【0061】重合がこの方法で行われるとき、ブロックの長さは流量およびさまざまな反応容器の反応容積によって調整することができる（すなわち、これらの2個のパラメーターはさまざまな反応位置での滞留時間を決定する）。

【0062】この型の方法の一例を図1および2により図表的に示す。図1は単純な連続操作のための可能な構成を示し、必要ならばそれは追加の構成要素（反応容器など）により拡張することができる。記号は次の意味を有する：

パラメーター：圧力 p_1 および p_2 、 $p_1 \gg p_2$ ；流量 v ；スロットリング d ；レベル調整 l ；

部品：攪拌容器 R ；ポンプ P ；管状反応器 K ；弁 V

a = 気体状オレフィンまたはオレフィン混合物；

b = シクロオレフィンまたはシクロオレフィン溶液；シクロオレフィン混合物またはシクロオレフィン混合物の溶液；

c = ポリマー溶液；

k = 触媒；

Pr = 生成物。

【0063】図2は、図1に図表的に示される連続的反応サイクルを2回通過し、鎖の出発および放出が反応室 R_1 で起こると想定して、本発明に係るブロックコポリマー鎖の反応する鎖末端が受け得る反応条件に対する変化像の一例を示す。

【0064】記号は次の意味を有する：

X_1 = 反応室 R_1 内のシクロオレフィン/1-オレフィン比率

X_2 = 反応室 R_2 内のシクロオレフィン/1-オレフィン比率

$t_1 \pm \Delta t_1$ = 反応室 R_1 内の滞留時間

$t_2 \pm \Delta t_2$ = 反応室 R_2 内の滞留時間

$\pm \Delta$ = 滞留時間分布が存在することを示し、従ってこれらの時間は統計的平均値のまわりに変化する

t_1' ； t_2' = R_1 と R_2 または R_2 と R_1 の間の管内の滞留時間（ R_1 と R_2 の比較で、これらの管路内の滞留時間分布は狭く、従って指示「 Δt 」はここでは不要にされた；普通は1-オレフィンの混入速度はシクロオレフィンの混入速度よりも大きく、これはそのあとシクロオレフィンに有利にモノマー比率の僅かな変化をもたらす）

f_1 ； f_2 = 反応室 R_2 または R_1 に入るモノマー比率

の、相対的な突然の変化

【0065】図1に係る装置は、連続的に、すなわち反応溶液の永続するポンプ移動またはモノマーの永続する計量投入および生成物溶液の放出により、あるいは反応器から反応器への全反応溶液のバッチ様式のポンプ移動により非連続的に運転することができる。不連続的な変動は、高分子鎖当たりのブロックの数およびブロックの長さの両方が正確に調節することができるという利点を有する。連続的な操作の場合には、ブロックの長さは正確に調節することができるが、ブロックの数はブロック

【0066】反応条件（パラメーター）の記載された変化が1回またはそれ以上行うことができ、そのことは高分子鎖内の2つまたはそれ以上の異なるブロックの配列を引き起こすことが続く。従うことが必要である唯一の条件は、新しいブロックの生成のための反応の特別な開始が、後者が、較正によって、生長するポリマーブロックの分子量分布 M_w/M_n が依然 <2 、好ましくは実質的には1である時に起こるように選ぶことである。この条件に従うならば、新組成を有する新ブロックが生長する高分子鎖上に常に重合することができる。これらの反応時間は、使用される触媒系、反応温度およびモノマー濃度次第で変化する。

【0067】それ以上の新ブロックが重合されなければ、重合は完了し、すなわち最後の選ばれた反応条件下に、放出または停止される。

【0068】非連続的な操作はまた、反応条件の変更および反応の停止が1反応器内で連続して行われる1反応器内で行うこともできる。

【0069】一般に、次のことが反応パラメーターに関して適用される：純粋な解放鎖オレフィン（例えばエチレン）が圧力下に注入されるときは、0.01～64バール、好ましくは2～40バール、特に好ましくは4～20バールの圧力が使用される。解放鎖オレフィンに加えて、不活性ガス、例えば窒素またはアルゴンもまた圧力下に注入されるならば、反応器内の全圧は4～64バール、好ましくは2～40バール、特に好ましくは4～25バールである。シクロオレフィン系成分が希釈されない形にあるならば、シクロオレフィンの高速度の注入もまた高圧にて達成される。

【0070】メタロセン化合物は、遷移金属に関して反応器の容積 dm^3 当り $10^{-1} \sim 10^{-6}$ 、好ましくは $10^{-3} \sim 10^{-6}$ モルの遷移金属の濃度で使用される。アルミノキサンは、アルミニウム含量に関して、反応器の容積 dm

3 当り $10^{-5} \sim 10^{-1}$ 、好ましくは $10^{-4} \sim 2 \times 10^{-2}$ の濃度で使用される。然しながら、原則的に、より高い濃度もまた可能である。言及された他の助触媒は、メタロセンに関して好ましくはおおよそ当量で使用される。

【0071】前記の、架橋されたメタロセンとは別に、同一のまたは類似の非架橋リガンドを有するメタロセンも、原則的に、使用することができる。これらのメタロセンの場合には、選ばれる反応時間は、匹敵する反応条件下に、架橋されたメタロセンに対するよりもはっきり短くなければならない。

【0072】コポリマーを製造するとき、多環式オレフィン対（好ましく）使用される開放鎖オレフィンのモル比は、広い範囲内に変化させることができる。シクロオレフィン対開放鎖オレフィンのモル比は、好ましくは50:1～1:50、特に20:1～1:20に調節される。

【0073】本発明に係るシクロオレフィンブロックコポリマーは、他のシクロオレフィンコポリマーとの混合物で好都合な機械的性質の組合せをもたらす。

【0074】

【実施例】次の実施例は、更に詳細に本発明を説明することを意図する。

【0075】実施例1

攪拌機を備え付けられた清浄で乾燥した容量 1.5 dm^3 の重合反応器を窒素、次いでエチレンでフラッシュし、トルエン中のノルボルネンの85容積%濃度の溶液567 mlで満たした。

【0076】反応器を次いで温度 20°C に維持し、攪拌し、2バールのエチレン（過剰圧力）を加圧下に注入した。トルエン中のメチルアルミノキサン溶液 20 cm^3 （MAO溶液）（凝固点降下測定によるモル質量 1300 g/mol を有するメチルアルミノキサン 10.1 重量%）を次いで反応器中に計量供給し、混合物 20°C で15分間攪拌し、エチレン圧を追加のエチレンの計量供給により2バールに維持した。平行して、60mgのラセミージメチルシリルループス（1-インデニル）ジルコニウムジクロリドをトルエン中のメチルアルミノキサンの溶液中に溶解し（濃度および品質については上文参照）、15分間放置して予備活性化させた。錯体の溶液を次いで反応器中へ計量供給した。重合を次いで 20°C で行い、攪拌して（750 rpm）、エチレン圧を追加のエチレンを計量供給して2バールに維持した。

【0077】30分後、反応溶液 50 ml をロック(lock)を経由して取出した。この試料採取の直後、エチレン圧を10秒の経過にて7バールまで増大させ、この圧力を追加のエチレンの計量供給により5分間維持した。重合を次いで鎖錠を経て水 10 ml を添加して停止させた。続くガス抜き後、反応溶液を容器中へ排出し、次いでアセトン 2 dm^3 を滴下様式で添加し、その結果生じる混合物を10分間攪拌し、懸濁させたポリマー固形物を濾別し

た。

【0078】ガラス転移温度140℃、粘度数95ml/gおよび分子量分布 M_w/M_n 1.5を有するポリマー20gを得た。

【0079】取出し後、50mlの試料を、攪拌しながら、水0.5mlで処理し、次いで最終生成物の反応溶液の処理と類似の処理をした。ガラス転移温度165℃、粘度数150ml/gおよび分子量分布 M_w/M_n 1.3を*

*有するポリマー4.5gを試料50mlから単離した。

【0080】実施例2~4

手順は実施例1に類似しているが、それからの偏差において、表1中の条件が選ばれた。その結果生じるポリマーの性質を表2に要約する。

【0081】

【表1】

実施例 番 号	Nb溶液濃度 (容積%)	重合段階1		重合段階2		メタロセン の量 (mg)
		時間 (分)	エチレン圧 (バール)	時間 (分)	エチレン圧 (バール)	
2	24.4	30	1	15	7	60.3
3	24.4	30	1	10	7	92.2
4	48.8	30	2	2	8	89.9

Nb = ノルボルネン

【0082】

※ ※ 【表2】

実施例 番 号	試 料			最終生成物		
	Vn (ml/g)	Tg (℃)	M_w/M_n	Vn (ml/g)	Tg (℃)	M_w/M_n
2	22	167	1.2	108	98	1.2
3	27.5	165	1.2	192	81	1.6
4	73	173	1.2	107	134	1.3

【0083】実施例5

速度論的試験を実施例1と相似的行った。トルエン中のノルボルネンの濃度85容積%の溶液860cm³を重合に使用した。反応速度は24℃でエチレン過剰圧を6バールに一定に維持した。トルエン中のMAO溶液(濃度10.1重量%)60cm³を添加して混合物を15分間攪拌した。ラセミージメチルシリルービス(1-インデニル)ジルコニウムジクロリド21mgをMAO溶液20cm³に添加し、予備活性化後混合物を圧力下に反応器中へ注入した。

【0084】試料(50cm³)を表3に示される反応時

間にてロックを経由して採取した。重合をイソプロパノール4cm³を添加してただちに停止した。生成物をアセトンおよび希釈塩酸を使用して数回洗浄した(実施例1参照)。

【0085】その結果得られたポリマー生成物をゲル濾過クロマトグラフィによって測定した。数平均分子量(M_n)および重量平均分子量(M_w)並びに不均質度(M_w/M_n)を表3に示す。全試料の分布曲線を図4に示す。

【0086】

【表3】

試料 番号	23 反応時間 ／分	M _n		M _w	
		×10 ⁻³ g／モル		×10 ⁻³ g／モル	
		M _w ／M _n			
1	10	21.8	24.4	1.10	
2	20	37.3	42.8	1.15	
3	30	51.0	62.0	1.22	
4	45	73.0	92.0	1.25	
5	60	83.0	121.0	1.46	
6	90	110.0	167.0	1.52	
7	120	125.0	217.0	1.74	
8	150	153.0	261.0	1.71	

【0087】図4は、実施例の試料番号1～8のゲル濾過クロマトグラフィにより得た分子量分布函数を示し、左から右へ分子量が増大し、反応時間が増加している。反応時間および平均分子量(M_n、M_w)を表3に示す。

【0088】図4の分布函数の面積は収率により加重値を与えられる。

【0089】GPC(ゲル透過クロマトグラフィ)測定は次のように行った。タイプ150-C ALC/GPC Millipore Waters Chrom. クロマトグラフおよびタイプAT-80M/Sの4本のShodex columnからなるカラムセットを使用した。溶媒はo-クロロベンゼンであった。

【0090】それ以上の測定パラメーターは：

温度：135℃

移動率：0.5 ml／分

試料の量：試料溶液0.4 ml

試料溶液の濃度：0.1 g／dl

校正：ポリエチレン標準による

【0091】手順は実施例1に類似しているが、それからの偏差において、次の条件が選ばれた：

シクロオレフィン＝テトラシクロデカン

シクロオレフィン溶液の濃度＝127 g／リットル

シクロオレフィン溶液の量＝860 ml

MAO溶液の量＝100 ml

メタロセン＝ラセミージメチルシリルービス(1-インデニル)ジルコニウムジクロリド

メタロセンの量＝62 mg

追加の計量投入により維持されたエチレン圧＝3 バール

試料採取時間＝20 分後

シクロオレフィン濃度を鎖錠によって純粋なシクロオレフィンを添加して変化させた。

添加操作の継続時間＝2 秒

計量投入されたシクロオレフィンの量＝170 g

添加後のエチレン圧＝3 バール

計量投入後の重合の継続時間＝30 分

【0092】その結果得られたポリマーは下記により特色づけられる。

生成した最終生成物の量＝17.5 g

試料からのポリマーの量＝390 mg

最終生成物のガラス転移温度＝125℃

試料からのポリマーのガラス転移温度＝110℃

最終生成物の分子量M_n＝72,000 g／モル

試料からのポリマーの分子量M_n＝52,000 g／モル

最終生成物の粘度数＝105 ml／g

試料からのポリマーの粘度数＝66 ml／g

最終生成物の分子量分布M_w／M_n＝1.9

試料からのポリマーの分子量分布M_w／M_n＝1.4

【0093】比較例1(実施例6に関する比較例)

手順は実施例6におけるのと同様であるが、それからの偏差において、純粋なシクロオレフィンの添加はメタロセンの添加の前、従って重合の開始の前にすでに行われた。重合を3時間後に停止した。その結果生じた最終生成物は次の特性によって識別される：

ガラス転移温度＝151℃

粘度数＝84 ml／g

【0094】実施例7

重合実験を図1の装置に対応する装置で行った。その装置は次の特徴により特色づけられていた：

R1は容積80リットルを有する

R2は静的混合構成要素が固定されている管から成る

R2は容積200 mlを有する

Kは容積15リットルを有する冷却管である

Pはギアポンプである

【0095】重合は次の概念に従って行った：トルエン中のシクロオレフィンの溶液をR1中へ最初に導入した；ポンプ移動を一定流量による較正に従うポンプを使用して行った；気体状オレフィンを静的混合機の上流の中間にて循環流中へ過剰圧にて導入した；反応器R1において圧力をガスの管理されたガス抜きによって一定に維持した。

【0096】次の重合条件を維持した：

シクロオレフィン：ノルボルネン

気体状オレフィン：エチレン

メタロセン：ジフェニルメチレン-（9-フルオレニル）シクロペンタジエニルジルコニウムジクロリド

最初に導入されるノルボルネン（液体）の量=10リットル

最初に導入されるトルエンの量=30リットル

最初に導入されるMAO溶液（実施例1によるMAO溶液）の量=1000ml

メタロセン（実施例1による触媒生成）の量=200mg

エチレンライン上の重合の間のエチレン過剰圧=11バール

静的混合構成要素の下流の中間にあつてのR2内の圧力=10.5バール

重合の間のR1内の圧力=2.5バール

重合の間の循環流=1500リットル/h

重合温度=R1内=40℃

R2内=43℃

【0097】ロックを経て触媒の添加による重合の開始後、試料を図1中Prにより明示された装置内の位置にて規則正しく採取した。重合を50分後停止した。試料および最終生成物の生成を実施例1に類似して行った。

【0098】次の特性を試料および最終生成物について測定した：10分後の900mlの試料：

ポリマーの量=0.5g

ガラス転移温度=140℃

粘度数=62ml/g

20分後の600mlの試料：

ポリマーの量=1.4g

ガラス転移温度=137℃

粘度数=109ml/g

50分後の最終生成物：

ポリマーの量=重合溶液1リットル中に15g

ガラス転移温度=134℃

粘度数=160ml/g

【0099】実施例8

ポリマーブレンドを各成分の濃度5%トルエン溶液を混合し、次いでアセトン中で沈殿させて沈殿した粉体を乾燥することによって製造した。次の組成物を選んだ：

ブレンドI=成分A3部+成分3部+成分C1部

ブレンドII=成分A3部+成分B3部

成分Aは1段で重合された、ガラス転移温度102℃および粘度数52ml/gを有するノルボルネン-エチレンコポリマーである。重合に使用した触媒はジフェニルメチレン-（9-フルオレニル）-シクロペンタジエニルジルコニウムジクロリドであった。

【0100】成分Bは1段で重合された、ガラス転移温度178℃および粘度数48ml/gを有するノルボルネン-エチレンコポリマーである。重合に使用した触媒は

ジフェニルメチレン-（9-フルオレニル）-シクロペンタジエニルジルコニウムジクロリドであった。

【0101】成分Cは、実施例1による方法によって製造されたが、それからの偏差において、次の条件が選ばれたブロックコポリマーである：

ノルボルネン溶液の量=860ml

MAO溶液の量=60ml

メタロセン=ジメチルメチレン-（9-フルオレニル）-シクロペンタジエニルジルコニウムジクロリド

10 メタロセンの量=20mg

追加の計量投入により維持されるエチレン圧=6バール

試料採取時間=25分後

エチレン圧が変えられた時間=20秒

エチレンの追加の計量投入により維持される第2のエチレン圧=12バール

第2のエチレン圧での重合の継続時間=2.5分

【0102】その結果生じるポリマーは下記により識別される：

その結果生じる最終生成物の量=13.5g

20 試料からのポリマーの量=370mg

最終生成物のガラス転移温度=126℃

試料からのポリマーのガラス転移温度=143℃

最終生成物の分子量 M_n =155,000g/モル

試料からのポリマーの分子量 M_n =90,000g/モル

最終生成物の粘度数=176ml/g

試料からのポリマーの粘度数=114ml/g

最終生成物の分子量分布 M_w/M_n =1.8

試料からのポリマーの分子量分布 M_w/M_n =1.3

【0103】80℃の炉内で18時間乾燥後、240℃、圧縮圧100バール、圧縮時間15分にて両方のブレンドからプレスシートを作製した。そのシートは直径60mmおよび厚さ1mmを有する。ガラス転移温度を測定するために使用された試料は、これらのシートから獲得した。

【0104】次のガラス転移温度が測定された：

ブレンドI：第一ガラス転移温度=121℃

第二ガラス転移温度=163℃

ブレンドII：第一ガラス転移温度=105℃

第二ガラス転移温度=165℃

40 ガラス転移温度として、両ブレンドは2相であることを確認する。ブレンドIIの場合における第一ガラス転移温度と比較されたブレンドIの場合における第一ガラス転移温度の増大は、ブロックコポリマーの添加の結果として、ブロックコポリマーは第二ガラス転移温度により特徴づけられる相に明らかに近づく、すなわち2相がさらに融和しうようになることを明らかに示す。

【0105】実施例9

手順は実施例8に類似し、成分をラセミジメチルシリル-ビス（1-インデニル）ジルコニウムジクロリドを使用して重合した。実施例8から偏差することは、次の

特性を適用することである：

成分A：ガラス転移温度=75℃

粘度数=97ml/g

成分B：ガラス転移温度=165℃

粘度数=58ml/g

成分Cは実施例2によって生成されたブロックポリマーである。

【0106】ブレンドIはガラス転移温度108℃を有する。

【0107】ブレンドII：第一ガラス転移温度=88℃ 第二ガラス転移温度=142℃

【0108】実施例10

手順は実施例8と同様にして、成分をラセミージメチルシリルービス(1-インデニル)ジルコニウムジクロリドを使用して重合した。実施例8から偏差することは、次の特性を適用することである：

ブレンドI：成分A 5部+成分B 12部+成分C 3部

ブレンドII：成分A 5部+成分B 12部

成分A：ガラス転移温度=15℃

粘度数=145ml/g

成分B：ガラス転移温度=179℃

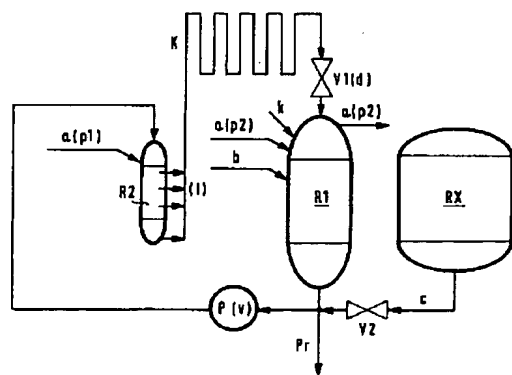
粘度数=112ml/g

成分Cは実施例2によって生成されたブロックポリマーであるが、それからの偏差において、次のデータを適用する：

第2重合段階の時間=3分

第2重合段階でのエチレン圧=14バール

【図1】



* 最終生成物の $V_n = 180 \text{ ml/g}$

最終生成物はガラス転移温度を2個有する：

第一ガラス転移温度=48℃

第二ガラス転移温度=148℃

最終生成物の $M_w/M_n = 1.9$

ブレンドI：第一ガラス転移温度=30℃

第二ガラス転移温度=156℃

ブレンドII：第一ガラス転移温度=18℃

第二ガラス転移温度=173℃

【0109】ブレンドIからのプレスドプレートが半透明の外観を有していたのに、ブレンドIIからのプレスドシートは乳白色であった。

【0110】機械的試験のためのダンベル試験片は、生成されたブレンドの別の部分から作製した。

【0111】ノッチ付き衝撃強度の測定は、ISO 180/Aに従う対応するダンベル試験片について行い、試験温度60℃で次の値を得た：

ブレンドI：6.3 kJ/m²

ブレンドII：4.2 kJ/m²

20 【図面の簡単な説明】

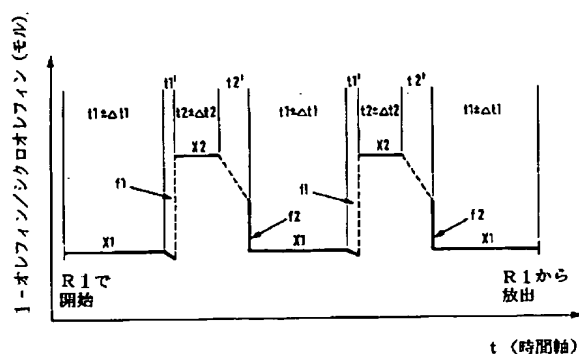
【図1】シクロオレフィンブロックポリマーの連続重合装置の略立面図。

【図2】反応条件の変化像の一例を示す線図。

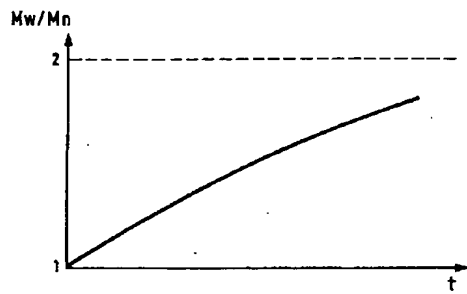
【図3】ポリマーブロックの分子量分布 M_w/M_n の反応時間依存性を示すグラフ。

【図4】全コポリマーの分子量分布函数曲線を示すグラフ。

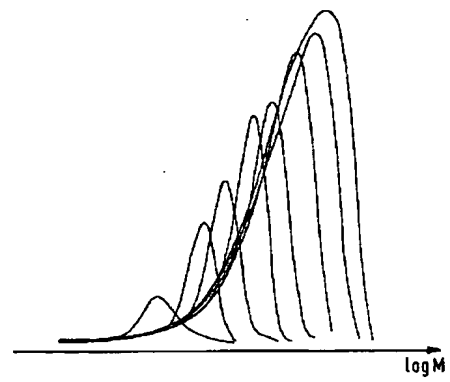
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 ユルゲン・ロールマン
ドイツ連邦共和国デー6233ケルクハイム
ノタウヌス、ハインブファート5

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.